



TITLE:

グラファイト磁性層間化合物  
C<sub>6</sub>Euの磁氣的性質の理論(修士論文(1982年度))

AUTHOR(S):

明楽, 浩史

---

CITATION:

明楽, 浩史. グラファイト磁性層間化合物C<sub>6</sub>Euの磁氣的性質の理論(修士論文(1982年度)). 物性研究 1983, 40(5): 474-513

ISSUE DATE:

1983-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91122>

RIGHT:

---

修士論文 (1982 年度)

---

グラファイト磁性層間化合物  $C_6Eu$  の磁氣的性質の理論

東大・理・物理 明 楽 浩 史

Abstract

反強磁性体  $C_6Eu$  について、次の 2 つの特徴が実験で見い出されている。(1) グラファイト層にはさまれた  $Eu^{2+}$  イオン ( $^8S(4f)^7$ ) のスピンの XY 磁気異方性をもつ。(2) 磁化曲線 (磁場は c 面内) に  $\frac{1}{3}$  plateau が現われる。磁気異方性の起源として、従来、結晶場が考えられてきた。しかし、 $C_6Eu$  では、結晶場の効果は Ising 異方性を与え、実験に現われた XY 異方性は、—— 層状物質に特有な、新しいメカニズムとして ——  $\pi-f$  交換相互作用から生じることを示した。また、 $\pi-f$  交換相互作用から出発して、Eu スピンの配列 (零磁場) が 3-sublattice の Helical 構造であることを導出した。さらに、この Helical 構造と磁化との相互作用が磁化曲線の  $\frac{1}{3}$  plateau をもたらす 4 スピン相互作用であることを示した。

§ 1. Introduction

§ 2. Eu スピンの XY 磁場異方性の起源

§ 2-1. Model

§ 2-2 A. 結晶場による異方性 (半閉殻  $(4f)^7$  の電子配置)

§ 2-2 B. 結晶場による異方性

(半閉殻  $(4f)^7$  以外の電子配置を考慮した場合)

§ 2-3.  $\pi-f$  交換相互作用による異方性

(半閉殻  $(4f)^7$  の電子配置)

§ 2-4. Discussion

§ 3. Eu スピンの配列 (零磁場, 絶対零度)

---

AKERA, Hiroshi

## § 4. Eu スピンの磁化過程 (絶対零度)

### § 4-1. Helical structure (3-sublattice) の磁化過程

### § 4-2. 4 スピン相互作用と $1/3$ plateau

### § 4-3. Discussion

## § 5. Conclusion and Discussion

## Acknowledgements

## Appendix

1.  $Eu^{2+}$  の電子軌道
2. 半閉殻における電子・正孔対称性
3.  $Eu^{2+}$  の多重項の波動関数
4. Lindhard 関数に対するモデル
5. 1次元および2次元電子系の Kohn anomaly とスピン配列

## References

## § 1. Introduction

グラファイト層間化合物 (Graphite Intercalation Compounds, 略して GIC) は, 固体物理学において数年来, 多くの話題を提供してきた物質である。GIC は, グラファイトの層間に原子あるいは分子を挿入することによって人工的に合成された化合物である。挿入された原子あるいは分子 (intercalant) は, グラファイトの層間において2次元的に規則配列する。Intercalant としては, ほとんどの原子と多数の低分子が可能である。

GIC の物性を解き明かす鍵として, 「グラファイトと intercalant との間での電子のやりとり」が重要である。アルカリ金属や希土類金属 (Donor 型) はグラファイトに電子を与え, ハロゲン・酸・遷移金属塩化物 (Acceptor 型) はグラファイトから電子を受け取る。グラファイトは本来ゼロギャップ半導体であるが, この電子のやりとりのため金属に転じる。このため, GIC は「合成金属」という肩書きを持っている。合成金属 GIC は, グラファイトの構造を反映して極めて2次元的である。

本研究の対象は,  $Eu$ -グラファイト層間化合物  $C_6Eu$  である。この  $C_6Eu$  も,  $Eu$  からグラファイトへ電子が2個移り ( $C_{\frac{1}{3}}Eu^{2+}$ ), 極めて2次元的な金属である (電導率<sup>4)</sup> は, 4.2 Kにおいて面に平行な方向が  $2 \times 10^5 \Omega^{-1} cm^{-1}$ , 面に垂直な方向がそれより2桁小さい)。さらにこの  $C_6Eu$  は,  $Eu^{2+}$  イオンが4f電子の担うスピン ( $(4f)^7$ ,  $S = \frac{7}{2}$ ) を持っているため, 磁性層間化合物と呼ばれる。以後, このスピンを  $Eu$  スピンと呼ぶことにす

る。このEu スピンは、金属的なグラファイト層と相互作用して、さまざまな現象をくり広げる。本研究では、「グラファイトの電子構造を反映したEuスピンの磁氣的振舞」の理論的解明を目的とする。

Fig. 1 に  $C_6Eu$  の構造を示す。 $C_6Eu$  では、グラファイト層とEu層が1層ごとに重なっており(1st stage GIC), Euはc面内において3角格子を形成している<sup>1)</sup>。帯磁率の測定より、(1) Euスピンの大きさが7/2であること、(2)  $C_6Eu$  が反強磁性体で Néel 温度が40 K であること——がわかっている<sup>2)</sup>。

最近, Suematsu らは、強磁場下において  $C_6Eu$  の磁化曲線を測定した<sup>3)</sup>。Fig. 2 にヘリウム温度における  $C_6Eu$  の磁化曲線を示す。磁化は300 k Gauss ではほぼ飽和しており、飽和磁化の大きさよりEu スピン  $S$  の大きさは7/2であることがわかる。Euスピンの磁化過程の特徴として次の2点を挙げよう。

〔1〕 Eu スピンにはXY 磁気異方性——c面内に向きやすい傾向——がある。磁気異方性エネルギー  $E_A$  は、磁化曲線の積分により以下のように評価できる。

$$\begin{aligned} (1.1) \quad E_A(S \perp c\text{-plane}) - E_A(S \parallel c\text{-plane}) \\ = \int_0^\infty M(H \parallel c\text{-plane}) dH - \int_0^\infty M(H \perp c\text{-plane}) dH \\ \sim 15 \text{ K} \end{aligned}$$

すなわち、Eu スピン  $S$  は大きさ15 KのXY異方性を持つ。

〔2〕 磁場をc面内にかけた場合、磁化曲線に1/3 plateau が現われる。すなわち、磁場が30 k Gauss から80 k Gauss の間で磁化はほぼ一定であり、その大きさは飽和磁化の1/3で

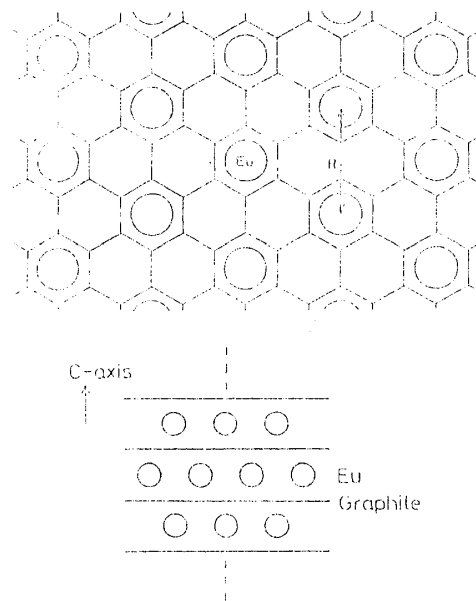


Fig.1  $C_6Eu$  の構造  
上の図はc面内の構造。  
下の図はc軸方向の構造。

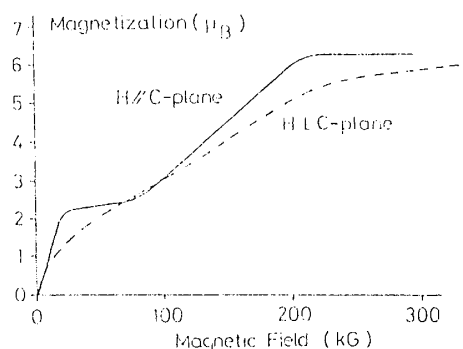


Fig.2  $C_6Eu$  の磁化曲線(実線)  
縦軸はEu イオン1個あたりの磁化。実線の磁化曲線は磁場がc面内にある場合。破線の磁化曲線は磁場がc面に垂直な場合。温度は4.2 K。Ref. 3による。

ある。

Date らは、この  $1/3$  plateau に対して、4 スピン相互作用のモデルを提案した<sup>4)</sup>。彼らは、3-sublattice のスピン構造を前提として、4 スピン相互作用によって  $1/3$  plateau が生じることを示した。しかし、XY 異方性の起源、3-sublattice 構造になる原因、さらに  $1/3$  plateau の本質 ( $1/3$  plateau が 4 スピン相互作用からいかにして生まれるか) は未だ謎である。本研究の目的はこれらの謎を解き明かすことにある。

§ 2 では Eu スピンの XY 磁気異方性の起源を議論する。まず § 2-1 において、Eu スピンの磁気異方性を作り出す摂動項 — スピン軌道相互作用、結晶場、 $\pi-f$  交換相互作用 — を導入し、それに対するモデルを提示する。§ 2-2 では、その中の結晶場による異方性を議論する。よく知られているように、異方的な結晶場の効果は、まず電子軌道に働き、さらにスピン軌道相互作用を通してスピンの磁気異方性を生み出す。 $C_6Eu$  において Eu は、帯磁率の測定結果より、2 価の陽イオンで、電子配置が  $(4f)^7$ 、基底多重項が  $^8S$  (スピン  $7/2$ ) である。このように  $Eu^{2+}$  の基底状態が S 状態であるから、 $Eu^{2+}$  の磁気異方性はその励起多重項  $^6P$ ,  $^6D$ ,  $^6F$ ,  $^6G$ ,  $^6H$ ,  $^6I$  ( $4f)^7$  を通して生ずる。ところで、半閉殻  $(4f)^7$  においては、Appendix 2 に証明したように、電子・正孔対称性のため同じ多重項の間の結晶場の行列要素は 0 になる。このため、半閉殻  $(4f)^7$  の電子配置をとる限り、異方性に対する結晶場の 1 次の効果は消える。そこで、さらに結晶場の 2 次の効果を調べてみると、それは Ising 異方性を与えることがわかった (§ 2-2 A)。これは実験事実と反する結果である。そこで、§ 2-2 B において、摂動過程の中間状態として半閉殻  $(4f)^7$  以外の電子配置を考慮した。ところが、この効果も Ising 異方性を与えること — が明らかになった。ここに至って、結晶場以外の効果、 $\pi-f$  交換相互作用による磁気異方性を考えた (§ 2-3)。

この  $\pi-f$  交換相互作用を 1 イオン磁気異方性に導入することは、本研究がはじめての試みである。本研究によると、この  $\pi-f$  交換相互作用から待望の XY 異方性が得られる。§ 2-5 の Discussion では、以上の計算結果から、XY 異方性を与える  $\pi-f$  交換相互作用の効果と Ising 異方性を与える結晶場の効果を比較し、実験事実を説明した。

§ 3 では、Eu スピンの配列を零磁場、絶対零度の場合について議論する。Eu スピンの配列をきめるのも  $\pi-f$  交換相互作用であり、 $\pi$  電子系のフェルミ面を調べることにより、Eu スピンの配列は 3-sublattice の Helical 構造に近いこと — が明らかになった。

§ 4 では、3-sublattice 構造を土台にして  $1/3$  plateau が生じるメカニズムを示す。まず § 4-1 では、2 スピン相互作用のみを考慮して Helical スピン構造 (3-sublattice) の磁化過程を議論し、2 スピン相互作用のみでは  $1/3$  plateau が説明できないことを示した。そこで

§ 4-2において4スピン相互作用を導入した。その結果、4スピン相互作用のうち Helical スピン構造と磁化との相互作用 ( Helix-Magnetization 相互作用と呼ぶ ) が  $1/3$  plateau をもたらすことがわかった。§ 4-3のDiscussionでは、Dateらが提案した4スピン相互作用と Helix-Magnetization 相互作用との比較を行なった。

## § 2. Eu スピンのXY磁気異方性の起源

### § 2-1. Model

まずグラファイトとEuの配置に対するモデルを考える。モデルとして Fig. 3 のように2枚のグラファイト層にはさまれたEu層を考えればよい。なぜなら、本研究では、Euスピンの磁気異方性のメカニズムとして、(1) 両側のグラファイト層および面内の他のEuイオンによる結晶場、(2)  $\pi-f$  交換相互作用を考えるだけだからである。次に  $\text{Eu}^{2+}$  のエネルギー準位に対するモデルを考える。 $\text{Eu}^{2+}$ イオンは、4f殻に7個の電子をもつ。基底状態は、フントの規則により、7個のスピンを同じ向きにそろえた  $^8S$  状態である。励起状態として最も低いものは、スピンを1つ逆向きにした  $^6L$  ( $L=P, D, F, G, H, I$ ) 状態である。 $^8S$  と  $^6L$  との間のエネルギー差は、Dieke<sup>5)</sup>によると、4 eV である ( Fig. 3 )。ここでは異なる  $^6L$  状態間のエネルギー差は無視する。この  $\text{Eu}^{2+}$  イオンには、スピン軌道相互作用・結晶場・ $\pi-f$  交換相互作用という摂動が働く。

まず、スピン軌道相互作用  $W_{LS}$  について考えよう。

$$(2-1.1) \quad W_{LS} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

ここで  $i$  はEu内の電子につけた番号； $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{l}_i$ ,  $\mathbf{s}_i$  はその座標、軌道角運動量、スピンの演算子である。中心力ポテンシャルを  $u(r) = -Z_{\text{eff}} e^2 / r$  ( $Z_{\text{eff}}$ : 有効核電荷) とおくと、 $\xi(r)$  は、

$$(2-1.2) \quad \xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{du}{dr} = 2\mu_B^2 \frac{Z_{\text{eff}}}{r^3}$$

ここで  $\mu_B$  はボーア磁子である。有効核電荷  $Z_{\text{eff}}$  には、水素型波動関数 (主量子数  $n$ , 軌道

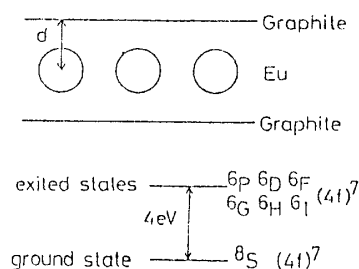


Fig.3 Euスピンの磁気異方性に対するモデル

上の図のように、2枚のグラファイト層にはさまれたEu層を考える。下の図は、 $\text{Eu}^{2+}$ イオン4f殻の電子状態のエネルギー準位を示している。

量子数  $l$  ) に対して成り立つ、次の関係を用いる。

$$(2-1.3) \quad Z_{\text{eff}}^3 = n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1) \langle (\frac{a_B}{r})^3 \rangle_{nl}$$

ここで  $a_B$  はボーア半径である；  $\langle \rangle_{nl}$  は動径波動関数  $R_{nl}(r)$  についての平均で、次の式で定義される。

$$(2-1.4) \quad \langle r^n \rangle_{nl} \equiv \int_0^\infty r^n dr [R_{nl}(r)]^2$$

スピン軌道相互作用の大きさを表わす量として、次の式で与えられる  $\zeta_{nl}$  を用いる。

$$(2-1.5) \quad \zeta_{nl} \equiv \langle \xi(r) \rangle_{nl}$$

4 f 軌道では、(2-1.3) の  $Z_{\text{eff}}$  を用いて、

$$(2-1.6) \quad \zeta_{4f} = 27.8 \frac{\mu_B^2}{a_B^3} \left( \langle (\frac{a_B}{r})^3 \rangle_{4f} \right)^{\frac{4}{3}}$$

Appendix 1 に、Local density formalism<sup>6)</sup> を用いて求めた Eu<sup>2+</sup> の電子軌道のエネルギー準位、動径分布  $[r R_{nl}(r)]^2$ 、および動径の平均値  $\langle r \rangle_{nl}$ 、 $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl}$  等を示してある。これによると、

$$(2-1.7) \quad \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{4f} = 7.43 \frac{1}{a_B^3}$$

したがって、4 f 軌道に対するスピン軌道相互作用の大きさは、

$$(2-1.8) \quad \zeta_{4f} = 0.146 \text{ eV}$$

次に、Eu サイトにおける結晶場のモデルを紹介しよう。Eu からグラファイトへ電子が2個移るため、Eu 層は正に、グラファイト層は負に帯電し、Eu における 4 f 電子は axial field  $V_{\text{ax}}$  を受ける。

$$(2-1.9) \quad V_{\text{ax}} = \sum_i v(r_i)$$

ここで  $V_{\text{ax}}$  に対して、グラファイト層・Eu 層を帯電板とする“charged sheet model”を導入しよう。Fig. 4 ただし、中心の Eu イオンから受けるポテンシャルは除かなければならないので、Fig. 4 に示したように、Eu 層の中心に丸い穴をあける。穴の半径  $a$  は、

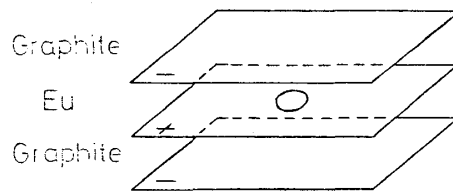


Fig.4 結晶場に対するモデル  
グラファイト層・Eu 層を板にする“charged sheet model”。Eu 層の中心には半径  $a = 4.28 a_B$  の穴があいている。

$\pi a^2$  が Eu イオン 1 個あたりの面積に等しいことから,  $a = 4.28 a_B$  となる。このモデルを用いると,  $r \ll a$  のとき,

$$(2-1.12) \quad v(r) = 1.1 \text{ (eV)} \left( \frac{r}{a_B} \right)^2 Y_{20}(\theta, \varphi)$$

ここで  $z$  軸は  $c$  軸方向にとる。また Appendix 1 より,

$$(2-1.13) \quad \langle r^2 \rangle_{4f} = 1.1 a_B^2$$

最後に, Eu 4  $f$  電子とグラファイト  $\pi$  電子の交換相互作用  $V_{\text{exch}}$  のモデルを紹介しよう。まず,  $\pi$  電子系のハミルトニアンは, 第 2 量子化表示で,

$$(2-1.14) \quad \mathcal{H}_\pi = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}$$

ここで  $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  は波数  $\mathbf{k}$ , スピン量子数  $\sigma$  の  $\pi$  電子の生成演算子;  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  はそのエネルギーである。そして  $\pi$ - $f$  交換相互作用  $V_{\text{exch}}$  は,

$$(2-1.15) \quad V_{\text{exch}} = \sum_{\substack{m, m' \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} A_{m'\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger j(\mathbf{m}'\mathbf{k}', \mathbf{m}\mathbf{k}) A_{m\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}$$

ここで  $A_{m\sigma}$  は軌道磁気量子数  $m$ , スピン量子数  $\sigma$  の 4  $f$  電子の消滅演算子;  $j(\mathbf{m}'\mathbf{k}', \mathbf{m}\mathbf{k})$  は交換積分である。

$V_{\text{exch}}$  に対しては, 以下の近似を採用する。4  $f$  軌道の中で  $\pi$  軌道との重なりが最も大きいのは,  $m = 0$  の軌道である (Fig. 5)。したがって交換積分  $j(\mathbf{m}'\mathbf{k}', \mathbf{m}\mathbf{k})$  の中で最も大きいのは  $j(0\mathbf{k}', 0\mathbf{k})$  である。そこで  $j(0\mathbf{k}', 0\mathbf{k})$  以外の交換積分を無視する近似をとる。 $j(0\mathbf{k}', 0\mathbf{k})$  の  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  依存性は, 4  $f$  軌道が極めてよく局在しているので無視できる。したがって  $V_{\text{exch}}$  は次のようになる。

$$(2-1.16) \quad V_{\text{exch}} = \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} j A_{0\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger A_{0\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}$$

ここに現われる唯一のパラメタ  $j$  は Néel 温度  $T_N$  より求めることができる (§ 3 参照)。しかし, 磁気

異方性の議論の場合,  $\pi$ - $f$  交換相互作用の大きさを表わすには, 次に示す「自己エネルギー」

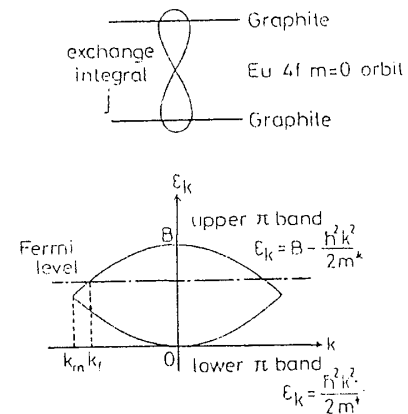


Fig.5  $\pi$ - $f$  交換相互作用に対するモデル  
Eu の 4  $f$ - $m=0$  軌道とグラファイトの  $\pi$  軌道との間の交換積分  $j$  のみ考慮する (上図)。下の図は  $\pi$  band に対するモデルである。ここで  $B$  は band 巾;  $m^*$  は有効質量;  $k_m$  は Brillouin zone の半径。



$E_{\text{self}}$  が便利である。

交換相互作用  $V_{\text{exch}}$  は, Eu スピン間に相互作用をもたらすとともに, それぞれの Eu イオンに「自己エネルギー」を与える。Eu スピン間の相互作用は, Eu 1 の 4 f 電子と  $\pi$  電子を交換し, 続いて Eu 2 の 4 f 電子と  $\pi$  電子を交換する 2 次摂動によって生ずる (Fig. 6 上)。一方, 「自己エネルギー」は 4 f 電子と  $\pi$  電子を交換し, また元に戻すという 2 次摂動によって生ずる (Fig. 6 下)。自己エネルギー  $E_{\text{self}}$  の大きさを求めてみよう。自己エネルギー  $E_{\text{self}}$  は次の式で与えられる。

(2-1.17)

$$E_{\text{self}} = 2 \sum_{\substack{M'_S k \sigma \text{ occ} \\ k' \sigma' \text{ unocc}}} \frac{|\langle {}^8S M_S k \sigma | V_{\text{exch}} | {}^8S M'_S k' \sigma' \rangle|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \\ = -\frac{8}{7} j^2 \sum_q F(q)$$

ここで  $M_S$  は Eu スピンの c 軸成分である;  $k \sigma$  の和はフェルミ準位以下について,  $k' \sigma'$  の和はフェルミ準位以上についてとる;  $E_{\text{self}}$  が 2 倍になっているのは, 両側にグラファイト層があるためである;  $F(q)$  は波数  $q$  の Lindhard function であり, 次の式で与えられる。

$$(2-1.18) \quad F(q) = -2 \sum_k \frac{n_k (1 - n_{k+q})}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}$$

ここで  $n_k$  はフェルミ分布関数である。

$E_{\text{self}}$  を計算するにあたって,  $\pi$  band に対して Fig. 5 に示した近似をする。すなわち, upper  $\pi$  band および lower  $\pi$  band をそれぞれ放物面に置き換える。Fig. 5 で,  $B$  は band 巾;  $m^*$  は有効質量;  $k_m$  は Brillouin zone の半径である。このとき  $E_{\text{self}}$  は次のように解析的に求まる。

$$(2-1.19) \quad E_{\text{self}} = -\frac{16}{7} j^2 \frac{1}{B} \left( \frac{k_m^2}{2\pi} \right)^2 [y_F \ln y_F - (1 - y_F) \ln (1 - y_F)]$$

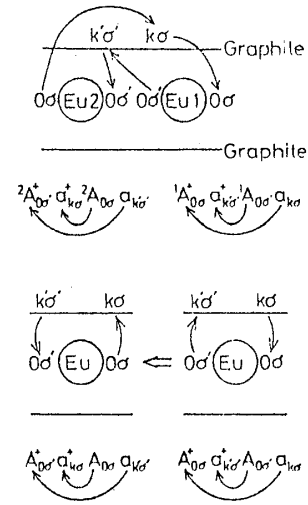


Fig.6 Eu の 2 スピン相互作用と自己エネルギー

上の図は 2 スピン相互作用, 下の図は自己エネルギーの摂動過程を示している。ここで  $a_{k\sigma}$  は  $\pi$  電子の消滅演算子;  $A_{0\sigma}^\dagger$  は Eu 1 の 4 f 電子 ( $m=0$ ) の生成演算子である。

ここで  $y_F = \frac{1}{2} \left( \frac{k_F}{k_m} \right)^2$ 。ところで、(3.9)式より、Eu イオンの面密度を  $N$  として  $j \equiv \frac{Nj}{7}$   
 $= 250 \text{ K}$  であることがわかっている。また、 $k_m$  は、

$$(2-1.20) \quad \frac{k_m^2}{2\pi} \sim \frac{4\pi}{\sqrt{3}} N$$

したがって、 $j$  を用いて  $E_{\text{self}}$  を書き直すと、

$$(2-1.21) \quad E_{\text{self}} = -\frac{7}{3} (16\pi)^2 \frac{j^2}{B} [-y_F \ln y_F - (1-y_F) \ln (1-y_F)]$$

ここで、Eu 原子 1 個あたり 2 個の電子がグラフィットに移り upper  $\pi$  band は  $1/3$  だけ電子が詰まっているから、 $y_F = 1/3$ ;  $\pi$  band の band 巾より  $B = 15 \text{ eV}^7$ 。したがって、

$$(2-1.22) \quad E_{\text{self}} = -1600 \text{ K}$$

この自己エネルギー  $E_{\text{self}}$  は、「 $\pi$ -f 交換相互作用がどれだけ磁気異方性に寄与するか」を示す重要なパラメタである。

## § 2-2 A 結晶場による異方性 (半閉殻 $(4f)^7$ の電子配置)

§ 2-2 A・B では、磁気異方性の起源としてよく知られている、結晶場による基底多重項のエネルギー分裂を考える。ところで、 $\text{Eu}^{2+}$  の基底多重項は  $^8S(4f)^7$  である。このような「S イオン」では、よく知られているように、スピン軌道相互作用  $W_{LS}$  によって混じる励起多重項が結晶場を受けて磁気異方性を生ずる<sup>8)</sup>。この節では、このメカニズムによる異方性を半閉殻  $(4f)^7$  の電子配置に限って議論する。磁気異方性を生む摂動の過程を求めよう。まず、 $^8S$  から励起多重項へ上がる摂動の過程を考えよう。結晶場  $V_{ax}$  はスピンによらないので、この摂動の過程には寄与しない。 $W_{LS}$  については、スピンおよび軌道角運動量の量子数の変化が 0,  $\pm 1$  のいずれかならば、0 でない寄与をする。すなわち、0 でないのは、

$$(2-2A.1) \quad \langle ^8S | W_{LS} | ^6P \rangle$$

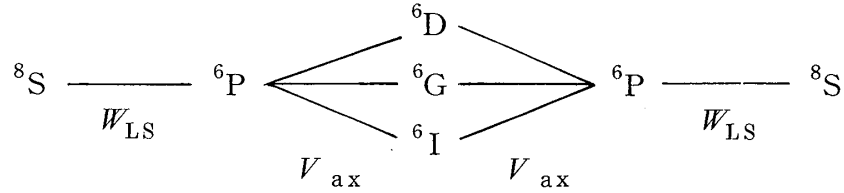
のみである。したがって、摂動の過程の起点と終点は次のように定まる。

$$^8S \xrightarrow{W_{LS}} ^6P \text{ ----- } ^6P \xrightarrow{W_{LS}} ^8S$$

最低次の摂動の過程は  $W_{LS}$  について 2 次だから、残りの過程は  $V_{ax}$  によるものと考えればよい。ところで、Appendix 2 に示す半閉殻における電子・正孔対称性により、

$$(2-2A.2) \quad \langle {}^6L | V_{ax} | {}^6L' \rangle = 0 \quad (L + L' = \text{even})$$

これより  $V_{ax}$  について 1 次の摂動の過程は存在しないことがわかる。したがって、異方性を生む最低次の摂動の過程は、 $V_{ax}$  について 2 次である。その摂動の過程を下に示す。



この摂動の過程について異方性エネルギーを求めてみよう。異方性エネルギーは次の式で与えられる。

$$(2-2A.3) \quad E_A(M_S) = \sum_{\substack{M_L M_S' \\ L=D,G,I}} \frac{|\langle {}^8S M_S | W_{LS} | {}^6P M_L M_S' \rangle \langle {}^6P M_L M_S' | V_{ax} | {}^6L M_L M_S' \rangle|^2}{(-E_{SP})(-E_{SL})(-E_{SP})}$$

ここで  $M_S$  は Eu スピンの c 軸成分;  $M_L$  は 4 f 殻の全軌道角運動量の c 軸成分;  $E_{SP}$  は  ${}^8S$  と  ${}^6P$  のエネルギー差である。 $V_{ax}$  は、Axial なので  $M_L$  を変えない。 $V_{ax}$  の行列要素には、時間反転対称性により、次の関係がある。

$$(2-2A.4) \quad \begin{aligned} \langle {}^6P M_L = 0 | V_{ax} | {}^6L M_L = 0 \rangle &= 0 \\ \langle {}^6P M_L = -1 | V_{ax} | {}^6L M_L = -1 \rangle &= -\langle {}^6P M_L = 1 | V_{ax} | {}^6L M_L = 1 \rangle \\ (L = D, G, I) \end{aligned}$$

$V_{ax}$  に板のモデル (2-1.12) を用い、Appendix 3 の波動関数を用いると、

$$(2-2A.5) \quad \begin{aligned} \langle {}^6P M_L = 1 | V_{ax} | {}^6D M_L = 1 \rangle &= 0.178 \text{ eV} \\ \langle {}^6P M_L = 1 | V_{ax} | {}^6G M_L = 1 \rangle &= 0 \\ \langle {}^6P M_L = 1 | V_{ax} | {}^6I M_L = 1 \rangle &= 0 \end{aligned}$$

$W_{LS}$  の行列要素は、

(2-2A.6)

$$\langle {}^8S M_S | W_{LS} | {}^6P M_L M_S' \rangle = \begin{cases} \frac{\zeta_{4f}}{\sqrt{3}} \sqrt{\left(\frac{5}{2} + M_S\right) \left(\frac{7}{2} + M_S\right)} & (M_L = 1) \\ \frac{\zeta_{4f}}{\sqrt{3}} \sqrt{2 \left(\frac{7}{2} - M_S\right) \left(\frac{7}{2} + M_S\right)} & (M_L = 0) \\ \frac{\zeta_{4f}}{\sqrt{3}} \sqrt{\left(\frac{5}{2} - M_S\right) \left(\frac{7}{2} - M_S\right)} & (M_L = -1) \end{cases}$$

$$(M_S' = M_S - M_L)$$

したがって、(2-2A.3)より、

(2-2A.7)

$$E_A(M_S) = - \frac{|\langle {}^6P M_L = 1 | V_{ax} | {}^6D M_L = 1 \rangle|^2}{E_{SP}^2 E_{SD}} \sum_{M_L = \pm 1} |\langle {}^8S M_S | W_{LS} | {}^6P M_L M_S' \rangle|^2$$

 $E_{SP} = E_{SD} = 4 \text{ eV}$  (Fig.3),  $\zeta_{4f} = 0.15 \text{ eV}$  (2-1.8)より、

$$(2-2A.8) \quad E_A(M_S) = -0.08 M_S^2 (\text{K})$$

この結果は、Ising型磁気異方性であり、その大きさ  $E_A(0) - E_A(\frac{7}{2})$  は1 Kである。§2-2B 結晶場による異方性(半閉殻 $(4f)^7$ 以外の電子配置を考慮した場合)

前節では電子配置を半閉殻 $(4f)^7$ に限った。この場合、結晶場の1次の効果は電子・正孔対称性のため消えて、結晶場の2次が異方性を与える最低次の擾動の過程であった。そして結晶場の2次の効果は、実験事実とは逆のIsing異方性を与えた。この節では、中間状態として、半閉殻 $(4f)^7$ 以外の電子配置を考慮する。この場合は、結晶場の1次の効果が残るので、最低次の擾動の過程は、結晶場 $V_{ax}$ の1次とスピン軌道相互作用 $W_{LS}$ の2次である。半閉殻 $(4f)^7$ 以外の電子配置の中で、中間状態として考えられるのは、(1) 電子を1個4f準位より空の準位(5d, 5f, 5g, 6s, 6p, 6d, 6f, 6g, 6h)へ上げた電子配置、あるいは、(2) 電子を1個閉殻の準位(4s, 4p, 4d, 5s, 5p)より4f準位へ上げた電子配置である。

$$\text{例: } (4f)^7 \longrightarrow (4f)^6 5f$$

$$(4f)^7 (4d)^{10} \longrightarrow (4f)^8 (4d)^9$$

まず、中間状態として、電子を1個4f準位より空の準位へ上げた電子配置を考え、擾動の過

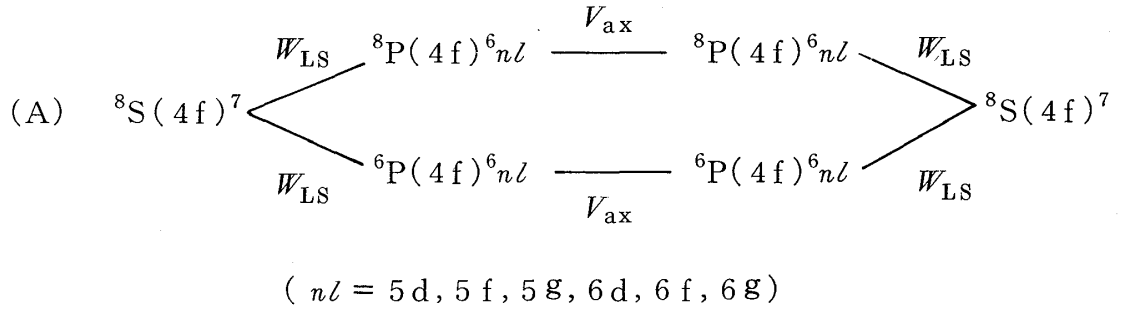
程を求める。この際、次の選択則に注意する。

$$(2-2B.1) \quad \langle n\ell | v | n'\ell' \rangle = 0 \quad \ell + \ell' = \text{oddのとき}$$

$$(2-2B.2) \quad \langle n\ell | \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} | n'\ell' \rangle = 0 \quad |\ell - \ell'| > 1 \text{ のとき}$$

$$\begin{aligned} \langle {}^{2S+1}L | W_{LS} | {}^{2S'+1}L' \rangle &= 0 \quad |L' - L| > 1 \text{ あるいは} \\ |S' - S| > 1 \text{ のとき} \end{aligned}$$

これより考えられる摂動の過程は次のとおりである。

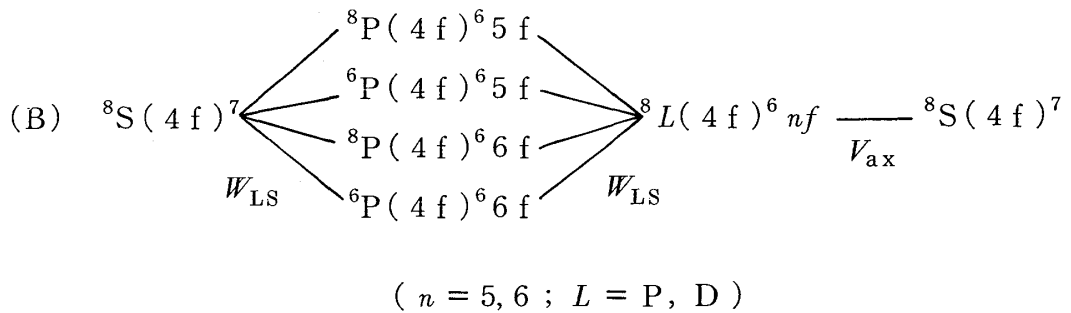


ここで  $n\ell = 5d, 5g, 6d, 6g$  に対しては、 ${}^8P, {}^6P$  の波動関数の対称性 (Appendix3 参照) より、

$$(2-2B.3) \quad \langle {}^8S(4f)^7 | W_{LS} | {}^8P(4f)^6 n\ell \rangle = 0$$

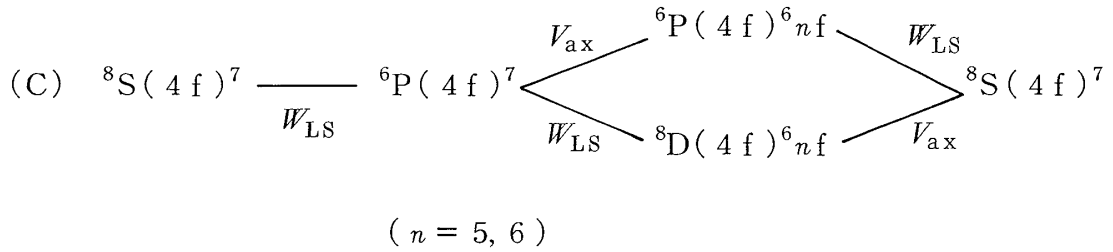
$$\langle {}^8S(4f)^7 | W_{LS} | {}^6P(4f)^6 n\ell \rangle = 0$$

$$(n\ell = 5d, 5g, 6d, 6g)$$



$L = P$  の場合、 ${}^8P(4f)^6 5f, {}^8P(4f)^6 6f$  の波動関数の対称性により、

$$(2-2B.4) \quad \langle {}^8P(4f)^6 n\ell | V_{ax} | {}^8S(4f)^7 \rangle = 0 \quad (n\ell = 5f, 6f)$$



電子配置  $(4f)^7$  と  $(4f)^6 n f$  ( $n = 5, 6$ ) との間のエネルギー差は、1 電子エネルギーで見積り、次のとおりである。

$$(2-2\text{B.7}) \quad E((4f)^6 5f) - E((4f)^7) \sim \varepsilon_{5f} - \varepsilon_{4f} = 13 \text{ eV}$$

$$E((4f)^6 6f) - E((4f)^7) \sim \varepsilon_{6f} - \varepsilon_{4f} = 15 \text{ eV}$$

電子配置  $(4f)^7$  と  $(4f)^6 n f$  ( $n = 5, 6$ ) との間の  $W_{\text{LS}}$  の行列要素の大きさは、次のパラメタ  $\varsigma_{4f n f}$  で表わすことができる。

$$\begin{aligned}
 (2-2\text{B.8}) \quad \varsigma_{4f n f} &\equiv \int_0^\infty r^2 dr \xi(r) R_{4f}(r) R_{n f}(r) \sim \varsigma_{4f} \frac{\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{4f} \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{n f}}{\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{4f}} \\
 \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{n f} &\equiv \int_0^\infty r^2 dr \frac{1}{r^3} R_{4f}(r) R_{n f}(r)
 \end{aligned}$$

Appendix 1 より、

$$(2-2\text{B.9}) \quad \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{4f} = \frac{0.839}{a_B^3}, \quad \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{6f} = \frac{0.747}{a_B^3}$$

これより、

$$(2-2\text{B.10}) \quad \varsigma_{4f 5f} \sim 0.016 \text{ eV}, \quad \varsigma_{4f 6f} \sim 0.015 \text{ eV}$$

4f 軌道と 5f, 6f 軌道との重なりが小さいので、(2-2B.10) の  $\varsigma$  は  $\varsigma_{4f}$  の  $\frac{1}{10}$  になっている。

以上のことを考慮して異方性エネルギーを求めると、次のようになる。

(A)  ${}^6\text{P}$  を経由する摂動過程と  ${}^8\text{P}$  を経由する摂動過程とがちょうど打ち消し合い、異方性エネルギーへの寄与はない。

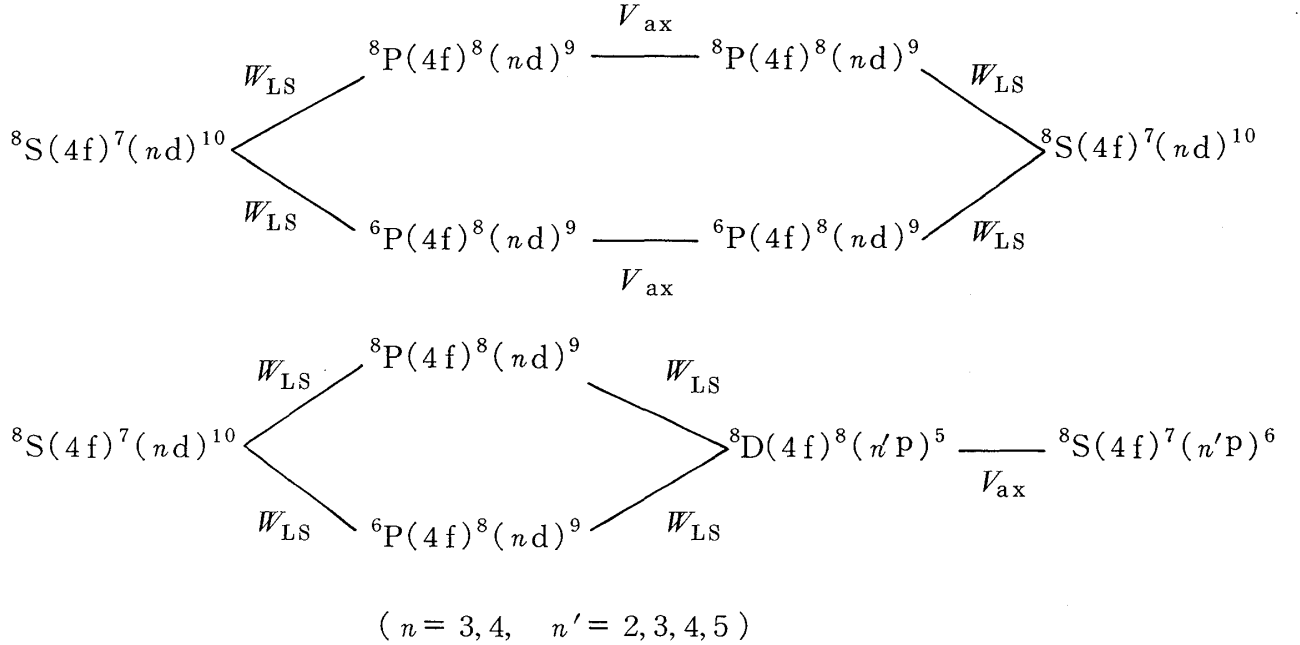
(B) XY 異方性  $E_A(M_S) = 0.05 M_S^2 \text{ (K)}$

(C) Ising 異方性  $E_A(M_S) = -0.51 M_S^2 \text{ (K)}$

したがって、(A)(B)(C) の寄与を合わせて、

$$(2-2B.11) \quad E_A(M_S) = -0.46 M_S^2 (K)$$

次に、中間状態として電子を 1 個閉殻の準位より 4f 準位へ上げた電子配置を考える。(2-2B.1), (2-2B.2) を考慮して、考えられる摂動の過程を挙げると、



ところが、 $^8P(4f)^8(nd)^9$ ,  $^6P(4f)^8(nd)^9$  の波動関数の対称性より、

$$(2-2B.12) \quad \begin{aligned} \langle ^8S(4f)^7(nd)^{10} | W_{LS} | ^8P(4f)^8(nd)^9 \rangle &= 0 \\ \langle ^8S(4f)^7(nd)^{10} | W_{LS} | ^6P(4f)^8(nd)^9 \rangle &= 0 \end{aligned}$$

したがって、異方性エネルギーへの寄与はない。

この節では、中間状態が半閉殻  $(4f)^7$  以外の電子配置をとる場合について、結晶場による異方性を考えたが、この場合も Ising 異方性を与えることが明らかになった。そこで、実験事実の XY 異方性の起源として、別のメカニズムを考えなければならない。次節 § 2-3 において、 $\pi$ -f 交換相互作用の効果を考えよう。

### § 2-3. $\pi$ -f 交換相互作用による異方性 (半閉殻 $(4f)^7$ の電子配置)

§ 2-2 A・B では、配位子場理論に基づき、結晶場による異方性を求めたが、その結果は、実験事実とは逆の Ising 異方性であった。実は、この結晶場とは、電子間のクーロン相互作用である。 $\pi$  電子と 4f 電子間には、§ 2-1 に述べたように、クーロン相互作用の他に交換相互作用  $V_{\text{exch}}$  が存在する。この  $\pi$ -f 交換相互作用も、 $\pi$  電子軌道が Eu 4f 電子から見て異

方的であるため、スピン軌道相互作用とあわせて磁気異方性を生ずるのである。すなわち、 $\pi$ -f 交換相互作用による異方性は層間化合物に特徴的なものである。この  $\pi$ -f 交換相互作用を 1 イオン磁気異方性に導入するのは、本研究がはじめてである。この節では一貫して半閉殻  $(4f)^7$  の電子配置のみを考える。

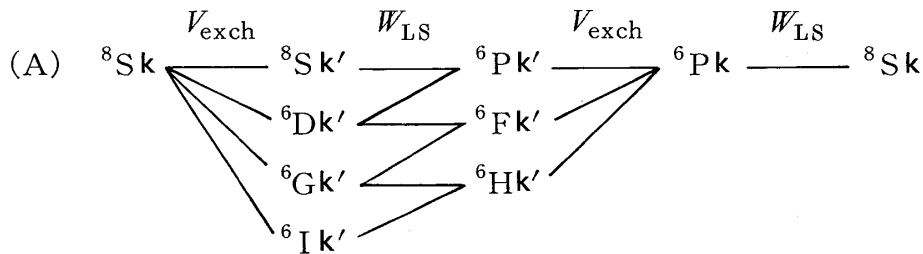
$\pi$ -f 交換相互作用は (2-1.16) より、

$$(2-3.1) \quad V_{\text{exch}} = \sum_{\substack{\mathbf{k}\sigma \\ \mathbf{k}'\sigma'}} j A_{0\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma'}^\dagger A_{0\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}$$

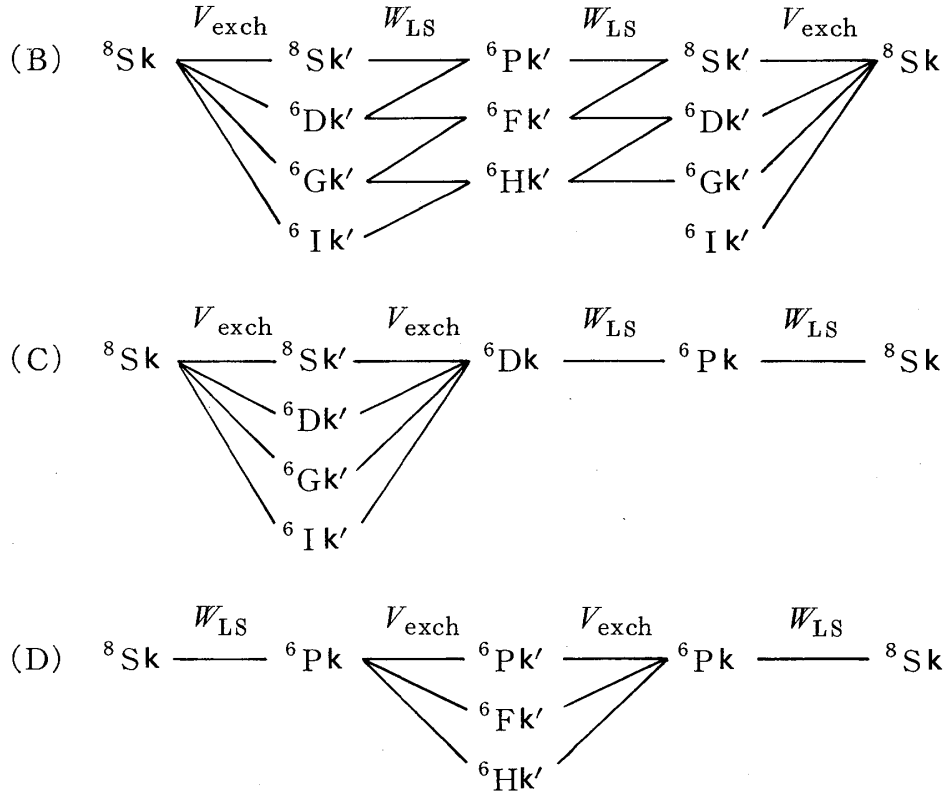
異方性を生む摂動の過程を求めよう。まず、半閉殻における電子・正孔対称性 (Appendix 2) について考える。この対称性より、時間反転に対して不変であるスピン軌道相互作用  $W_{\text{LS}}$  は、パリティ  $(-1)^L$  の異なる状態間にのみ 0 でない行列要素をもつ。一方、 $V_{\text{exch}}$  については、 $A_{0\sigma}^\dagger A_{0\sigma'}$  を次の 4 つの演算子の 1 次結合で表わすことができる。

$$(2-3.2) \quad \begin{aligned} S_{0z} &\equiv \frac{1}{2} (A_{0\uparrow}^\dagger A_{0\uparrow} - A_{0\downarrow}^\dagger A_{0\downarrow}) \\ S_{0+} &\equiv A_{0\uparrow}^\dagger A_{0\downarrow} \\ S_{0-} &\equiv A_{0\downarrow}^\dagger A_{0\uparrow} \\ N_0 &\equiv A_{0\uparrow}^\dagger A_{0\uparrow} + A_{0\downarrow}^\dagger A_{0\downarrow} \end{aligned}$$

ここで  $S_0$ ,  $N_0$  はそれぞれ  $m=0$  軌道のスピン、数の演算子である。 $S_0$  および  $N_0-1$  は時間反転に対して符号を変えるので、半閉殻における電子・正孔対称性により、 $S_0$  および  $N_0-1$  はパリティの等しい状態間にのみ 0 でない行列要素をもつ。したがって、 $V_{\text{exch}}$  もパリティの等しい状態間にのみ 0 でない行列要素をもつ。以上のことを考慮して、半閉殻  $(4f)^7 {}^8S$ ,  ${}^6L$  ( $L=P, D, F, G, H, I$ ) の中での最低次の摂動の過程をすべて列挙しよう。最低次の摂動の過程は、 $V_{\text{exch}}$  について 2 次、 $W_{\text{LS}}$  について 2 次だから、







$Sk \longrightarrow {}^8Sk' \cdots$  で始まる過程は、エネルギー分母が小さく、異方性エネルギーに大きな寄与を示す。そこで、その他を無視する近似をとると、

$$(A') \quad {}^8Sk \xrightarrow{V_{\text{exch}}} {}^8Sk' \xrightarrow{W_{\text{LS}}} {}^6Pk' \xrightarrow{V_{\text{exch}}} {}^6Pk \xrightarrow{W_{\text{LS}}} {}^8Sk$$

$$(B'1) \quad {}^8Sk \xrightarrow{V_{\text{exch}}} {}^8Sk' \xrightarrow{W_{\text{LS}}} {}^6Pk' \xrightarrow{W_{\text{LS}}} {}^8Sk' \xrightarrow{V_{\text{exch}}} {}^8Sk$$

$$(B'2) \quad {}^8Sk \xrightarrow{V_{\text{exch}}} {}^8Sk' \xrightarrow{W_{\text{LS}}} {}^6Pk' \xrightarrow{W_{\text{LS}}} {}^6Dk' \xrightarrow{V_{\text{exch}}} {}^8Sk$$

$$(C') \quad {}^8Sk \xrightarrow{V_{\text{exch}}} {}^8Sk' \xrightarrow{V_{\text{exch}}} {}^6Dk \xrightarrow{W_{\text{LS}}} {}^6Pk \xrightarrow{W_{\text{LS}}} {}^8Sk$$

(B'1) からは異方性は出てこない。(C') は 0 となる。 ${}^4L$  を経由する過程も考えられるが、エネルギー分母が大きいのので無視できる。(A'), (B'2) による異方性エネルギーを求めよう。異方性エネルギーは次の式で与えられる。

(2-3.3)

$$E_A(M_S) = \sum_{\substack{M_{S'} \\ M_L}} \sum_{\substack{k\sigma \text{ occ} \\ k'\sigma' \text{ unocc}}} \frac{\langle {}^8S M_S k\sigma | V_{\text{exch}} | {}^8S M_{S'} k'\sigma' \rangle \langle {}^8S M_{S'} | W_{\text{LS}} | {}^6P M_L M_{S'} - M_L \rangle}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'}) (\epsilon_k - \epsilon_{k'} - E_{\text{SP}})}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[ \frac{\langle {}^6P M_L M'_S - M_L k' \sigma' | V_{\text{exch}} | {}^6P M_L M_S - M_L k \sigma \rangle \langle {}^6P M_L M_S - M_L | W_{LS} | {}^8S M_S \rangle}{-E_{SP}} \right. \\
& \left. + \frac{\langle {}^6P M_L M'_S - M_L | W_{LS} | {}^6D M_L = 0 M'_S \rangle \langle {}^6D M_L = 0 M'_S k' \sigma' | V_{\text{exch}} | {}^8S M_S k \sigma \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} - E_{SD}} \right] \\
& + (\text{共役複素量})
\end{aligned}$$

ここで  $k \sigma$  の和はフェルミ準位以下について、 $k' \sigma'$  の和はフェルミ準位以上についてとる。フェルミ分布関数  $n_k$  を導入すると、

$$\begin{aligned}
(2-3.4) \quad E_A(M_S) = & -\frac{18}{49} j^2 \sum_{k k'} \frac{n_k (1 - n_{k'})}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \frac{(\varsigma_{4f})^2 M_S^2}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'} - E_{SP})(-E_{SP})} \\
& - \frac{12}{49} j^2 \sum_{k k'} \frac{n_k (1 - n_{k'})}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \frac{(\varsigma_{4f})^2 M_S^2}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'} - E_{SP})(\epsilon_k - \epsilon_{k'} - E_{SP})}
\end{aligned}$$

(2-3.4) で、 $\epsilon_k - \epsilon_{k'} - E_{SP}$ 、 $\epsilon_k - \epsilon_{k'} - E_{SP}$  を  $-E_{SP}$  で近似すると、

$$(2-3.5) \quad E_A(M_S) = \frac{15}{28} |E_{\text{self}}| \left( \frac{\varsigma_{4f}}{E_{SP}} \right)^2 M_S^2$$

ここで  $\varsigma_{4f} = 0.15 \text{ eV}$ ;  $E_{SP} = 4 \text{ eV}$ ;  $E_{\text{self}}$  は(2-1.17)で定義される「自己エネルギー」である。ここで自己エネルギーとは、異なる Eu スピン間の相互作用に対して、1 個の Eu イオンに依存するエネルギーを意味している。(2-1.22)より、 $E_{\text{self}} = -1600 \text{ K}$ 。したがって、異方性エネルギーは、

$$(2-3.6) \quad E_A(M_S) = 1.2 M_S^2 (\text{K})$$

この結果は、XY型磁気異方性であり、その大きさ  $E_A(\frac{7}{2}) - E_A(0)$  は 15 K である。

$\pi$ -f 交換相互作用による異方性は、グラファイトが層状構造になっていることから生まれたものである。この新しいメカニズムにより、磁化曲線に見い出された XY 磁気異方性を説明することができる。

## § 2-4. Discussion

Eu スピンの磁気異方性には、2つのメカニズム——結晶場および  $\pi$ -f 交換相互作用——が

あった。

- (1) 結晶場による異方性 (半閉殻  $(4f)^7$  の電子配置)

$$E_A(M_S) = -0.08 M_S^2 \quad (K) \quad (2-2A.8)$$

- (2) 結晶場による異方性 (半閉殻以外の電子配置を考慮した場合)

$$E_A(M_S) = -0.46 M_S^2 \quad (K) \quad (2-2B.11)$$

- (3)  $\pi$ -f 交換相互作用による異方性 (半閉殻の電子配置)

$$E_A(M_S) = 1.2 M_S^2 \quad (K) \quad (2-3.6)$$

ここで、実験事実との比較をしよう。実験によると、Eu スピンは 15 K の XY 磁気異方性をもつ ( (1.1) 式)。一方(1)(2)(3)より、 $\pi$ -f 交換相互作用による XY 異方性が、結晶場による Ising 異方性を上回り、差引き 8 K の XY 異方性を与え、実験結果をよく説明する。

Eu とグラファイト層との距離  $d$  ( Fig. 3 )をかえると、異方性エネルギーはどのように変化するだろうか？ 結晶場の方は、板の近似 ( 2-1.10 )をとるかぎり  $d$  にはよらない。一方、 $\pi$ -f 交換相互作用の方は、Eu の  $4f$  軌道とグラファイトの  $\pi$  電子軌道との間の交換積分  $j$  が  $d$  に大きく依存し、 $d$  が大きくなるとともに異方性エネルギーは指数関数的に小さくなる。 $C_6Eu$  においては、 $d$  が比較的小さいため  $\pi$ -f 交換相互作用が支配的で、XY 異方的になっているのである。

#### —— 展 望 ——

$C_6Eu$  では、Eu スピンの磁気異方性に  $\pi$ -f 交換相互作用が大きな寄与をしていることが明らかになった。このような交換相互作用による磁気異方性は、一般に、磁性イオンが金属に接していて、伝導電子の軌道が磁性イオンから見て異方的である場合に生ずる。したがって、交換相互作用による異方性は、広く、磁性層間化合物、金属表面吸着イオンなどに見られるはずである。著者は、この交換相互作用による異方性が多くの物質で発見されることを期待している。

### § 3. Eu スピンの配列 (零磁場, 絶対零度)

§ 2 で Eu スピンの磁気異方性に  $\pi$ -f 交換相互作用が大きな寄与をしていることがわかったが、次に示すように、Eu スピンの配列をきめるのも  $\pi$ -f 交換相互作用である。 $\pi$ -f 交換相互作用が働くため、Eu スピンの配列が周期的であれば  $\pi$  電子は周期ポテンシャルを受けるこ

とになる。この Eu スピンの配列の周期をかえていくと、 $\pi$  電子系のフェルミ面の存在により、 $\pi$  電子系のエネルギーに Kohn anomaly が出現する。一般に、1次元・2次元電子系については、Appendix 5 に示すように、Kohn anomaly を生ずる周期の配列が基底状態になることがわかってる。したがって、Eu スピン配列は、 $\pi$  電子系のフェルミ面によってきまるのである。

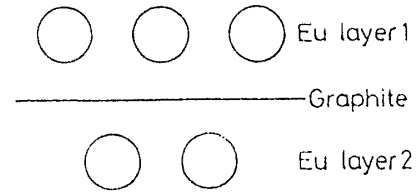


Fig.8 Eu スピン配列に対するモデル  
2枚の Eu 層にはさまれたグラファイト層を考える。

モデルとして、Fig. 8 のように、2枚の Eu 層にはさまれたグラファイト層を考える。なぜなら、 $\pi$  電子系のエネルギーは、両側の Eu スピンの配列の影響を受けるからである。この1枚のグラファイト層の  $\pi$  電子系の擾動エネルギーは、1枚の Eu 層のスピン配列のエネルギーに相当する。 $\pi$ -f 交換相互作用は、 $4f - m = 0$  軌道と  $\pi$  軌道の交換相互作用  $V_{\text{exch}}$  (2-1.16) をすべての Eu イオンについて加えて、

$$(3.1) \quad V_{\text{exch}} = \sum_{ln} \sum_{\substack{\mathbf{k} \mathbf{k}' \\ \sigma \sigma'}} j \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{ln}] {}^{ln}A_{0\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger} {}^{ln}A_{0\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}$$

ここで  ${}^{ln}A_{0\sigma}$  は「 $l$  番目の Eu 層の  $n$  番目の Eu イオン」の  $4f$  電子 (軌道磁気量子数 0, スピン量子数  $\sigma$ ) の消滅演算子である;  $\mathbf{R}_{ln}$  はこの Eu イオン  $ln$  の  $c$  面内での位置を表す 2次元座標である;  $ln$  の和は、グラファイト層の両側の 2枚の Eu 層に含まれるすべての Eu イオンについてとる。

$V_{\text{exch}}$  (3.1) を Eu スピンの演算子と  $\pi$  電子のスピンの演算子とのスカラー積で表わしたい。そのためにまず、(3.1) の  ${}^{ln}A_{0\sigma}^{\dagger} {}^{ln}A_{0\sigma'}$  を  $m = 0$  軌道のスピン演算子  ${}^{ln}S_0$  で表わす。

$$(3.2) \quad V_{\text{exch}} = - \sum_{ln} \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} j \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{ln}] [(a_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\uparrow} - a_{\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\downarrow}) {}^{ln}S_{0z} + a_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\downarrow} {}^{ln}S_{0-} + a_{\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\uparrow} {}^{ln}S_{0+} + \frac{1}{2}(a_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\downarrow}) {}^{ln}N_0]$$

$$\left( \begin{array}{l} {}^{ln}S_{0z} = \frac{1}{2} ({}^{ln}A_{0\uparrow}^{\dagger} {}^{ln}A_{0\uparrow} - {}^{ln}A_{0\downarrow}^{\dagger} {}^{ln}A_{0\downarrow}) \\ {}^{ln}S_{0+} = {}^{ln}A_{0\uparrow}^{\dagger} {}^{ln}A_{0\downarrow} \\ {}^{ln}S_{0-} = {}^{ln}A_{0\downarrow}^{\dagger} {}^{ln}A_{0\uparrow} \\ {}^{ln}N_0 = {}^{ln}A_{0\uparrow}^{\dagger} {}^{ln}A_{0\uparrow} + {}^{ln}A_{0\downarrow}^{\dagger} {}^{ln}A_{0\downarrow} \end{array} \right)$$

(3.2) の最後の項を除いて、次のように表わす。

$$(3.3) \quad V_{\text{exch}} = - \sum_{l_n} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} j \exp [i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{l_n}] a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} \sigma \cdot {}^{l_n}S_0$$

ここで  $\sigma$  はパウリのスピン演算子である。Eu<sup>2+</sup>(4f)<sup>7</sup> の基底状態  $^8S$  に限って考えると、

Wigner-Eckart の定理より、Eu<sup>2+</sup> の全スピンの演算子  $S_{l_n}$  (大きさ 7/2) と  $7 {}^{l_n}S_0$  は等価である。そこで、 ${}^{l_n}S_0 \rightarrow S_{l_n}/7$  という置き換えをして、

$$(3.4) \quad V_{\text{exch}} = - \sum_{l_n} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{j}{7} \exp [i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{l_n}] a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} \sigma \cdot \mathbf{S}_{l_n}$$

$S_{l_n}$  のフーリエ成分  $S_{l_q}$  を用いて表わすと、

$$(3.5) \quad V_{\text{exch}} = - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} j a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} \sigma \cdot (\mathbf{S}_{1q} + \mathbf{S}_{2q})$$

$$\left( \begin{array}{l} \mathbf{q} \equiv \mathbf{k}' - \mathbf{k} \\ j \equiv \frac{Nj}{7} \text{ (} N: \text{Eu 層単位面積あたりの Eu イオンの数)} \\ \mathbf{S}_{l_q} \equiv \frac{1}{N} \sum_n \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{l_n}) \mathbf{S}_{l_n} \\ \text{逆変換は, } \mathbf{S}_{l_n} = \sum_q \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{l_n}) \mathbf{S}_{l_q} \end{array} \right)$$

次に、(3.5) をもとにして、Eu スピンに対するスピンハミルトニアンを求めよう。(3-5) 式より、Eu スピンの配列  $S_{l_q}$  は、 $V_{\text{exch}}$  を通して、 $\pi$  電子系に周期ポテンシャルを与えることが明らかになった。 $V_{\text{exch}}$  による  $\pi$  電子系の摂動エネルギーを求め、Eu スピンの配列  $S_{l_q}$  に依存する項を取り出せば、それが Eu スピンに対するハミルトニアンである。ここでは、 $V_{\text{exch}}$  の 2 次摂動でスピンハミルトニアンを求めよう。グラファイト 1 層あたりの  $\pi$  電子系の摂動エネルギーは、Eu 層 1 層あたりのスピン配列のエネルギーに相当するから、これを  $N$  で割って Eu スピン 1 個あたりのハミルトニアンを求めると、

$$(3.6) \quad \mathcal{H} = - \sum_q J(q) (\mathbf{S}_{1q} \cdot \mathbf{S}_{1-q} + \mathbf{S}_{2q} \cdot \mathbf{S}_{2-q} + \mathbf{S}_{1q} \cdot \mathbf{S}_{2-q} + \mathbf{S}_{2q} \cdot \mathbf{S}_{1-q})$$

ここで、
$$J(q) = \frac{1}{N} j^2 \left[ \sum_K F(\mathbf{q} + \mathbf{K}) - \frac{1}{N} \sum_{q'} F(\mathbf{q}') \right]$$

ここで  $q$  の和は Fig. 9 左に示す Eu の Brillouin zone 内においてとる； $K$  は Eu の逆格子ベクトルである； $q'$  の和は全空間についてとる； $F(q)$  は (2-1.18) に定義された Lindhard 関数であり、そのモデルを Appendix 4 に示す。 $J(q)$  の第 2 項  $\frac{j^2}{N^2} \sum_{q'} F(q')$  はスピン配列によら

ない自己エネルギーである。(3.6)のハミルトニアンにおいて初めの2項： $S_{1q} \cdot S_{1-q}$ 、 $S_{2q} \cdot S_{2-q}$ は層内の2スピン相互作用、後の2項： $S_{1q} \cdot S_{2-q}$ 、 $S_{2q} \cdot S_{1-q}$ は層間の2スピン相互作用である。

次に、(3.6)をもとにして、Eu スピン配列の基底状態を求めよう。以下ではEu スピンを古典的に扱う(スピンの大きさ  $S = \frac{7}{2}$ )。古典的スピン系の場合、絶対零度では、 $J(q)$ が最大のスピン配列  $S_q$  が実現する。それを  $S_Q$  と表わそう。 $J(q)$ はKohn anomalyを起こす  $q$  において最大値をとる。これは1次元および2次元電子系の特徴である(Appendix 5)。C<sub>6</sub>Euの場合、フェルミ面を正確に求めることはむずかしいが、Eu 2個の電子が  $\pi$  bandに移ったとすると、upper  $\pi$  bandは1/3だけ満たされ、

Fig. 9右に示すようなフェルミ面となる。このフェルミ面を2倍して、Fig. 9左のEuの逆格子空間に  $2k_F$  の円を書き入れてある。この図に  $Q_c$  (cは commensurate を意味する) と示した配列は、ほぼ Kohn anomaly の条件 ( $|Q_c + K| = 2k_F$ ,  $K$ : Eu の逆格子ベクトル) を満たしていることがわかる。この  $Q_c$  は、 $3Q_c = K$  ゆえ、3-sublattice の Helical 構造である。この構造を Fig. 10に示す。Fig. 11には  $J(q)$  の関数形を示した。Fig. 11によれば、基底状態

$Q$  と 3-sublattice 構造  $Q_c$  とは極めて近く、エネルギーも近いことがわかる。

最後に Néel 温度  $T_N$  ( $= 40$  K) より  $j$  の大きさを見積もろう。平均場近似では、Néel 温度  $T_N$  と最大値  $J(Q)$  との間に次の関係がある。

$$(3.7) \quad k_B T_N = \frac{8S^2}{3} J(Q) \quad (S = \frac{7}{2})$$

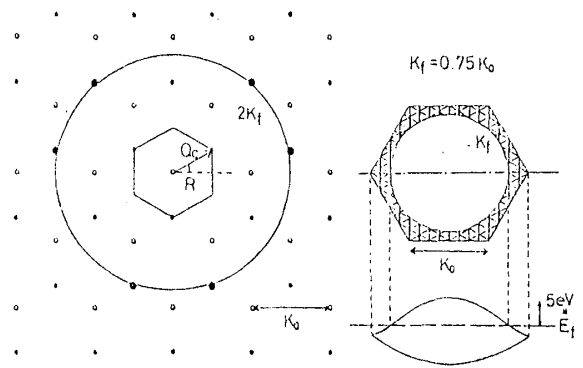


Fig.9 Eu スピンの配列と  $\pi$  電子系のフェルミ面

右上の図はグラファイトの Brillouin zone。1点破線上の  $\pi$  band 構造をその下に示した<sup>7)</sup>。Upper  $\pi$  bandは  $\frac{1}{3}$  だけ満たされている。左の図の中央はEuの Brillouin zone。白丸はEuの逆格子点  $K$ 、黒丸は  $Q_c + K$  ( $Q_c$  は 3-sublattice 構造)。大きな黒丸はほぼ Kohn anomaly の条件 ( $q = 2k_F$ ) を満たしている。 $R$  は点線から測った角度である。

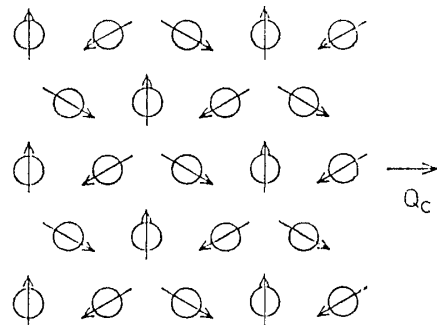


Fig.10 3-sublattice の Helical 構造  $Q_c$  (c面内のEuスピンの配列)

一方, Fig. 11 より  $J(Q)$  は,

$$(3.8) \quad J(Q) \sim \frac{j_0^2}{\varepsilon_F}$$

ここで  $\pi$  電子系のフェルミエネルギー  $\varepsilon_F$  は 5 eV である (Fig. 9 右)。帯磁率の測定より,  $T_N = 40 \text{ K}^{2)}$ 。したがって, (3.7), (3.8) より,

$$(3.9) \quad j \sim 250 \text{ K}$$

#### § 4. Eu スピンの磁化過程 (絶対零度)

前節 § 3 において, 零磁場で Eu スピンの配列  $Q$  は,  $\pi$ -f 交換相互作用によってきまり,  $\pi$  電子系のフェルミ面より 3-sublattice の Helical 構造  $Q_c$  の近傍であることを示した。この節では, この 3-sublattice 構造を土台にして, 4 スピン相互作用がいかにして  $1/3$  plateau をもたらすかを示す。

まず, § 4-1 において, 2 スピン相互作用  $J(q)$  のみを考えるが, この場合には, 一直線の磁化曲線が得られ,  $1/3$  plateau は出現しない。そこで, § 4-2 において, 4 スピン相互作用を導入し, 4 スピン相互作用によって  $1/3$  plateau が生じるいきさつを示そう。以下の議論では, Eu スピンを古典的に扱う。また, XY 異方性のため, Eu スピンは  $c$  面内にあるとする。すなわち, Eu スピンを大きさ  $S = \frac{7}{2}$  の plane rotator とみなす。また, スピン配列はどの Eu 層においても共通であるから, これを  $S_q$  とおくと, (3.6) に現われる  $S_{1q}$ ,  $S_{2q}$  は,

$$(4.1) \quad S_{1q} = S_{2q} = S_q$$

この節でも, 前節と同様, 絶対零度の場合を考える。

##### § 4-1. Helical structure (3-sublattice) の磁化過程

今, 零磁場で 3-sublattice の Helical 構造であるとし ( $Q = Q_c$ ), そこへ磁場を  $c$  面内にかかけよう。このとき, 3-sublattice 構造を保ったままで, 磁化  $S_0$  が生ずる。このときのスピン構造は,  $S_0$ ,  $S_{\pm Q}$  ( $Q = Q_c$ ) だけでなく,  $S_{\pm 2Q}$ ,  $S_{\pm 3Q}$ , ……の Harmonics が生じる。

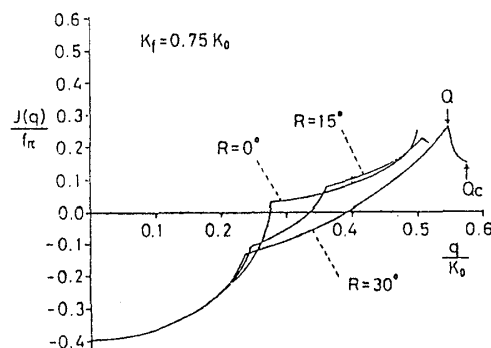


Fig.11 Eu スピン配列のエネルギー  $J(Q)$   
 $R$  は波数ベクトル  $q$  の向き (Fig. 9 参照)。波数の単位は Eu の逆格子定数  $K_0$  (Fig. 9 参照)。  $J(q)$  の単位は  $f_\pi \equiv 4 \frac{j_0^2}{\varepsilon_F}$  ( $\varepsilon_F$  については Fig. 9 参照)。  $J(q)$  は  $Q$  において最大値をとる。  $Q_c$  は 3-sublattice 構造 (Fig. 9 参照)。

ところが、3-sublattice 構造では  $3\mathbf{Q} = \mathbf{K}$  ( $\mathbf{K} : \text{Eu}$  の逆格子ベクトル, Fig. 9 左参照) だから、 $2\mathbf{Q}$  は  $-\mathbf{Q}$  と、 $3\mathbf{Q}$  は 0 と等価である……。したがって、3-sublattice 構造の磁化過程においては、 $\pm\mathbf{Q}$ 、0 以外の波数は生じない。

ハミルトニアンとしては、(3.6) の  $\mathbf{q}$  の和を  $\pm\mathbf{Q}$ 、0 に限定し、磁場との相互作用を加えればよい。 $\text{Eu}$  スピン 1 個あたりのハミルトニアンは、

$$(4.2) \quad \mathcal{H} = -2J(\mathbf{Q})\mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} - J(0)\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_0 - g\mu_B \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{H}$$

ただし  $\mathbf{S}_{1\mathbf{q}} = \mathbf{S}_{2\mathbf{q}} = \mathbf{S}_{\mathbf{q}}$  とおき、 $4J(\mathbf{q})$  を新たに  $J(\mathbf{q})$  と定義し直した。ここで、 $\text{Eu}$  スピンの大きさが  $\mathbf{S} = \frac{7}{2}$  に等しいという条件を忘れてはならない。

$$(4.3) \quad \mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_n^2 = [\mathbf{S}_0 + \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n) + \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n)]^2$$

3つの sublattice についてそれぞれ 1 つずつ、計 3 つの条件がある。

$$\mathbf{S}^2 = 2(\mathbf{R}_{\mathbf{Q}}^2 + \mathbf{I}_{\mathbf{Q}}^2) + \mathbf{S}_0^2$$

$$(4.4) \quad \mathbf{R}_{\mathbf{Q}}^2 - \mathbf{I}_{\mathbf{Q}}^2 + 2\mathbf{R}_{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{S}_0 = 0$$

$$\mathbf{R}_{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{I}_{\mathbf{Q}} = \mathbf{I}_{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{S}_0$$

ここで、 $\mathbf{R}_{\mathbf{Q}}$  と  $\mathbf{I}_{\mathbf{Q}}$  は、 $\mathbf{S}_{\mathbf{Q}}$  の実数部分と虚数部分である。

$$(4.5) \quad \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} = \mathbf{R}_{\mathbf{Q}} + i\mathbf{I}_{\mathbf{Q}}$$

また、3つの sublattice のスピン  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$  は、 $\mathbf{R}_{\mathbf{Q}}, \mathbf{I}_{\mathbf{Q}}, \mathbf{S}_0$  を用いて次のように書ける。

$$(4.6) \quad \mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_0 + 2\mathbf{R}_{\mathbf{Q}}$$

$$\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_0 - \mathbf{R}_{\mathbf{Q}} - \sqrt{3}\mathbf{I}_{\mathbf{Q}}$$

$$\mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_0 - \mathbf{R}_{\mathbf{Q}} + \sqrt{3}\mathbf{I}_{\mathbf{Q}}$$

ハミルトニアン(4.2)を用いて、磁化過程を考えよう。(4.2), (4.4)より、ハミルトニアンは  $\mathbf{S}_0$  のみで表わせる。

$$(4.7) \quad \mathcal{H} = [J(\mathbf{Q}) - J(0)]\mathbf{S}_0^2 - g\mu_B \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{H} - J(\mathbf{Q})\mathbf{S}^2$$

絶対零度では、 $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{S}_0} = 0$  より、



$$(4.8) \quad S_0 = \frac{g \mu_B}{2 [J(Q) - J(0)]} H$$

磁化  $S_0$  は磁場とともに直線的に増加し、 $1/3$  plateau は現われない。そして、次に示す 飽和磁場  $H_S$  で、磁化  $S_0$  は最大値  $S = \frac{7}{2}$  に達する。

$$(4.9) \quad H_S = \frac{2 [J(Q) - J(0)] S}{g \mu_B}$$

最後に、各 sublattice スピン  $S_1, S_2, S_3$  の磁化過程を考えよう。 $R_Q, I_Q$  には条件 (4.4) があるが、自由度が1つ残る。この自由度はスピン全体の回転に相当する。そこで、今仮に、 $S_1$  を磁場の向きにとってみよう。 $(S_1 \parallel S_0, R_Q \parallel S_0)$ 。このときの磁化過程は、Fig. 12 の左側の列のようになる。磁場が大きくなるにつれて ( $H_1 < H_2 < H_3$ )、 $S_2, S_3$  は連続的に磁場の方へ傾いていく。Fig. 12 の中央および右側の列には、「残った自由度」による  $S_1, S_2, S_3$  の「回転」を示してある。この自由度は、次節に述べる 4 スピン相互作用によって固定される。

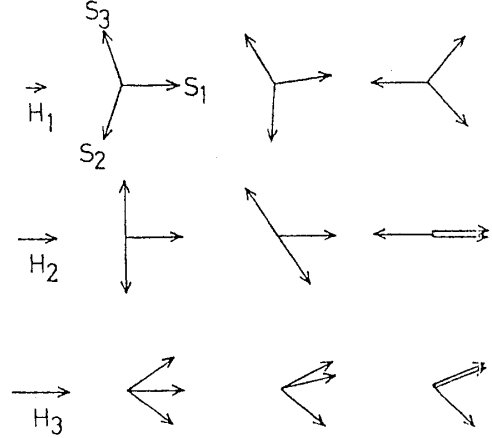


Fig.12 Sublattice スピンの磁化過程  
磁場をきめても、 sublattice スピンの向きには回転に相当する自由度が残る。

#### § 4-2. 4 スピン相互作用と $1/3$ plateau

前節に示したように、2 スピン相互作用  $J(q)$  のみでは、実験で見い出された  $1/3$  plateau は説明できない。そこで、4 スピン相互作用を導入しよう。この節においても、3-sublattice 構造を仮定し、磁場は  $c$  面内にかかる。 $S_Q, S_{-Q}, S_0$  からなる 4 スピン相互作用の組み合わせとしては、次の可能性がある。

$$(4.10) \quad \begin{aligned} & K_1 (S_0 \cdot S_0) (S_0 \cdot S_0) \\ & + K_2 (S_Q \cdot S_0) (S_{-Q} \cdot S_0) + K'_2 (S_0 \cdot S_0) (S_Q \cdot S_{-Q}) \\ & + K_3 [(S_Q \cdot S_Q) (S_Q \cdot S_0) + (S_{-Q} \cdot S_{-Q}) (S_{-Q} \cdot S_0)] \\ & + K_4 (S_Q \cdot S_Q) (S_{-Q} \cdot S_{-Q}) + K'_4 (S_Q \cdot S_{-Q}) (S_Q \cdot S_{-Q}) \end{aligned}$$

$$(3Q = K)$$

(3.5) の  $V_{\text{exch}}$  を用いると、4スピン相互作用の大きさ  $K_i$ ,  $K'_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) はすべて実数である。これらの4スピン相互作用は、(4.4)式を用いると、次のように書き換えることができる。

$$(4.11) \quad \frac{K'_4}{4} S^4 + \frac{1}{2} (K'_2 - K'_4) S^2 S_0^2 + (K_1 - \frac{K'_2}{2} + \frac{K'_4}{4}) S_0^4 \\ + \underline{(K_2 - 4K_3 + 4K_4) [(S_0 \cdot R_Q)^2 + (S_0 \cdot I_Q)^2]}$$

ここで、下線を引いた項以外は、1/3 plateau に寄与しない。(4.11) で下線を引いた4スピン相互作用を用いて、ハミルトニアンを次のように設定する。

$$(4.12) \quad \mathcal{H} = [J(Q) - J(0)] S_0^2 - g\mu_B S_0 \cdot H - K [(S_0 \cdot R_Q)^2 + (S_0 \cdot I_Q)^2]$$

ただし、 $K \equiv -K_2 + 4K_3 - 4K_4$ 。  $K$  は、(3.5) の  $V_{\text{exch}}$  の4次摂動により計算することができる。しかし、 $\pi$  電子系のフェルミ面の正確な情報が得られないので、ここでは  $K$  を未知数としておく。次に、ハミルトニアン(4.12)を無次元化するために、次のパラメタを導入する。

$$(4.13) \quad \varepsilon \equiv \frac{\mathcal{H}}{2[J(Q) - J(0)]}, \quad k \equiv \frac{K}{2[J(Q) - J(0)]}, \quad h \equiv \frac{g\mu_B H}{2[J(Q) - J(0)]}$$

さらに、磁場の向きに  $x$  軸をとると、(4.12) は、

$$(4.14) \quad \varepsilon = \frac{1}{2} S_0^2 - S_0 h - k S_0^2 (R_{Qx}^2 + I_{Qx}^2)$$

ここで、 $R_{Qx}$ ,  $I_{Qx}$  は  $R_Q$ ,  $I_Q$  の  $x$  成分である。

(4.4) 式より、条件として次の式が加わる。

$$(4.15) \quad I_{Qx}^2 = \frac{\left( \frac{S^2 - S_0^2}{4} + S_0 R_{Qx} \right) \left( \frac{S^2 - S_0^2}{4} - S_0 R_{Qx} - R_{Qx}^2 \right)}{\frac{S^2 + 3S_0^2}{4} - 3S_0 R_{Qx}}$$

(4.14) の  $k$  項を Helix-Magnetization 相互作用 (略して HM 相互作用) と呼ぶことにする。この HM 相互作用は、前節に述べた「回転」の自由度に作用し、sublattice スピン  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$

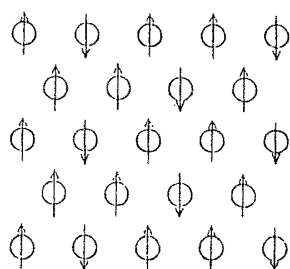


Fig.13 Ferri phase  
( c 面内の Eu スピンの配列 )

の向きは完全に決まる。さらに、HM相互作用は、 $k > 0$  のとき、 $R_Q, I_Q$  を  $S_0$  と平行にしようとする。そのため、Fig. 13 に示した Ferri phase が安定化される。この Ferri

phase はまさしく  $1/3$  磁化のスピン構造である。すなわち、正の HM 相互作用によって  $1/3$  plateau が生じるのである。ハミルトニアン (4.14) を  $S_0, R_{Qx}$  について最小化することによって、HM 相互作用を考慮した磁化曲線が得られる。これを Fig. 14 に示す。実験曲線を破線で示してある。 $k = 0.12$  にすると、理論と実験のたいへんよい一致が得られる。

#### § 4-3. Discussion

前節において、3-sublattice 構造では HM 相互作用が  $1/3$  plateau を与えることを示したが、 $1/3$  plateau の原因としては、c 面内磁気異方性も考えられる。c 面内にスピンの容易軸があれば、Ferri phase が安定化されるからである。しかし、実験に用いられた試料が HOPG (c 軸が揃った多結晶、c 面内の向きは random) だから、c 面内異方性は磁化過程には現われない。

ところで、Date らは、すでに、4 スピン相互作用によって  $1/3$  plateau が生じることを指摘している。<sup>4)</sup> 彼らは、4 スピン相互作用をサイトスピン  $S_i$  を用いて表わした。

$$(4.16) \quad \mathcal{H} = -B \sum_{i>j} (S_i \cdot S_j)^2 + K \sum_{ijkl} [(S_i \cdot S_j)(S_k \cdot S_l) + (S_i \cdot S_l)(S_j \cdot S_k) - (S_i \cdot S_k)(S_j \cdot S_l)]$$

ここで第 1 項、第 2 項の和は、最近接に限る。彼らは、3-sublattice 構造を仮定して、4 スピン相互作用 (4.16) ( $B > 0, K > 0$ ) から  $1/3$  plateau を導いた。ところが、3-sublattice 構造を仮定して (4.16) を Fourier 変換 (4.6) すると、(4.16) は (4.10) に挙げた 4 スピン相互作用の 1 次結合で書き表わすことができる。なぜなら、3-sublattice 構造を前提とする

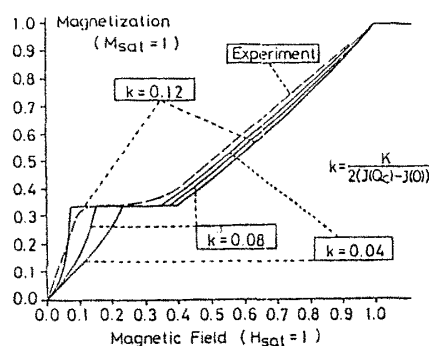


Fig.14  $C_6Eu$  の磁化曲線 (理論)  
磁場は c 面内にかかる。  $H_{sat}$  は飽和磁場;  $M_{sat}$  は飽和磁化;  $k$  は Helix-Magnetization 相互作用の大きさ ((4.13) 式参照)。破線は実験値 (4.2 K)。

と、(4.10)が4スピン相互作用のすべてだからである。新たに§4-2でわかったことは、 $1/3$  plateauを与えるのは4スピン相互作用の中でもHM相互作用だということである。すなわち、Dateらの4スピン相互作用(4.16)は2つのparameter  $B, K$ を含む複雑な形をもっているが、 $1/3$  plateau という現象のみに注目すると、HM相互作用だけで十分なのである。

前節において $1/3$  plateau を導くのに、3-sublattice 構造を仮定した。ところが、零磁場では、Euスピンの配列 $\mathbf{Q}$ は $\pi$ 電子系のフェルミ面によってきまるため、Eu格子には無関係である。すなわち、 $\mathbf{Q} \neq \frac{n}{m} \mathbf{K}$  ( $\mathbf{K}$ : Euの逆格子ベクトル)。これをIncommensurateであると呼ぼう。 $\mathbf{Q}$ は、3-sublattice 構造  $\mathbf{Q}_c$  に近いことは確かでも、ちょうど3-sublattice 構造であるということはないのである。一方、磁化過程において、 $1/3$  plateau が現われている。これはCommensurateなスピン構造(3-sublattice)が実現していることを示している。すなわち、磁化過程において、Incommensurateなスピン構造からCommensurateなスピン構造へ相転移したのである。このIncommensurate-Commensurate 転移の原動力もHM相互作用だと、著者は推論している。なぜなら、HM相互作用はCommensurateなFerri phaseを安定化するからである。

以上の議論はすべて、磁場をc面内にかけた場合についてである。磁場をc面に垂直にかけた場合、Dateらが指摘しているように<sup>4)</sup>、XY異方性のため、スピンのc面に垂直なFerri phaseはエネルギーが高く、したがって $1/3$  plateauは現れない。そのかわり、Euスピンは、面内のHelical 構造はそのままで、しだいにc軸の向き(磁場の向き)に傾き、最後にはc軸にそろったFerro構造になる。測定された磁化曲線(Fig. 2)に単調な磁化の増加しか見られないのはそのためである。今仮に、c軸方向に圧力をかけて、Euイオンとグラファイト層の距離を縮めてみよう。このとき、§2-4によると、 $\pi$ -f交換相互作用によるXY異方性が強くなる。したがって、c軸方向への磁化は押えられ、Fig. 2において $H \perp$  c-planeの磁化曲線は下方へ移動するはずである。 $H \parallel$  c-planeの場合は、常にEuスピンのc面内にあるので、磁化曲線は変化しないはずである。以上のことは、 $\pi$ -f交換相互作用によるXY異方性の検証になるので、圧力下での $C_6$ Euの磁化曲線の測定を著者は期待している。

## §5 Conclusion and Discussion

$C_6$ Euは、Euから電子を受けとり金属的になったグラファイトと、Eu 4f電子の担う巨大スピン( $S = \frac{7}{2}$ )が相互作用する、反強磁性体である。この $C_6$ Euでは、EuスピンのXY磁気異方性をもち、磁化曲線( $H \parallel$  c-plane)に $\frac{1}{3}$  plateau が現われることが実験よりわかっている<sup>3)</sup>。両側を2次元金属グラファイトにはさまれた半閉殻希土類イオン $\text{Eu}^{2+}$  (電子配置:  $(4f)^7$ , 基底多重項:  $^8S$ )の磁気異方性には、主に2つの寄与があることを示した。第1

に、結晶場による Ising 異方性である。第 2 に、 $\pi$ -f 交換相互作用による X Y 異方性である。 $C_6Eu$  では、Eu イオンとグラファイトとの距離が近く、 $\pi$ -f 交換相互作用が支配的で X Y 異方性が得られ、実験事実を説明することができた。この 2 次元金属と 4 f 電子との交換相互作用による 1 イオン異方性は、本研究においてはじめて導入したものであるが、すべての磁性層間化合物に共通のメカニズムである。

$C_6Eu$  の零磁場での Eu スピン配列は、 $\pi$ -f 交換相互作用を通して、 $\pi$  電子系のフェルミ面によって決定され、3-sublattice の Helical 構造に近いことを示した。ところが、c 面内に 20 k Gauss 以上の磁場をかけると、Helix-Magnetization 相互作用 ( Helical スピン構造と磁化との相互作用 ) により、Ferri phase ( up-up-down ) が実現して、磁化曲線に  $\frac{1}{3}$  plateau が生ずることがわかった。c 面に垂直に磁場をかけた場合は、X Y 磁気異方性のため、 $\frac{1}{3}$  plateau は現われない。以上により、実験事実は定性的に説明できた。Eu スピンは大きさ  $S = \frac{7}{2}$  である。これは、これまでに研究された磁性イオンの中で最大である。この巨大スピンのために、S イオンにしては大きな X Y 異方性が生じ、また、高次のスピン間相互作用 ( 4 スピン相互作用 ) が磁化過程に顔を出しているのである。

$C_6Eu$  は 1 st stage GIC である。Higher stage GIC ではどのような磁氣的性質が期待できるだろうか。Higher stage になった場合、最も大きな変化は、グラファイト層における電荷量である。Eu 原子からの電子の移動が 1 st stage の場合と変わらなければ、higher stage での bounding layer ( Eu 層のすぐ隣のグラファイト層、Eu スピンは主としてこの bounding layer と相互作用する ) の電荷量は、1 st stage の場合の  $\frac{1}{2}$  以下である。このため、bounding layer のフェルミ面は大きく変化し、その結果、Eu スピンの配列も大きく変化する。したがって、 $\frac{1}{3}$  plateau など 3-sublattice 構造に由来する現象は現われないだろう。

#### Acknowledgements

本研究を進めるにあたって絶えず御指導・御激励を賜った、上村洸先生に深く感謝いたします。押山淳博士には、Local density formalism の program を快く貸して下さり、 $Eu^{2+}$  の電子軌道を計算できるように修正して下さいましたこと ―― に感謝いたします。グラフの作成には、黒部篤・斉藤理一郎両氏による Graphic display program 'GLIB' を活用させていただきました。竹森直博士には、たびたび有意義な議論をして下さったことに感謝いたします。最後になりましたが、有益な助言と暖かい励ましをして下さった、塚田捷先生、青木秀夫博士、上村・塚田両研究室の皆様には深く感謝いたします。

# Appendix 1 $\text{Eu}^{2+}$ の電子軌道

$\text{Eu}^{2+}$  の電子軌道を Local density formalism<sup>6)</sup> によって計算した。まず、Fig. 15 に 1 電子のエネルギー準位を示す。ここで、4f 準位以下については、次に示す基底状態の電子配置で求めた。

$$[\text{Xe}] (4f)^7$$

ここで  $[\text{Xe}]$  は Xe の電子配置であり、

$$[\text{Xe}] = (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10}$$

$$(4s)^2 (4p)^6 (4d)^{10} (5s)^2 (5p)^6$$

一方、5d 以上の準位  $nl$  については、次に示す励起状態の電子配置で求めた。

$$[\text{Xe}] (4f)^6 nl$$

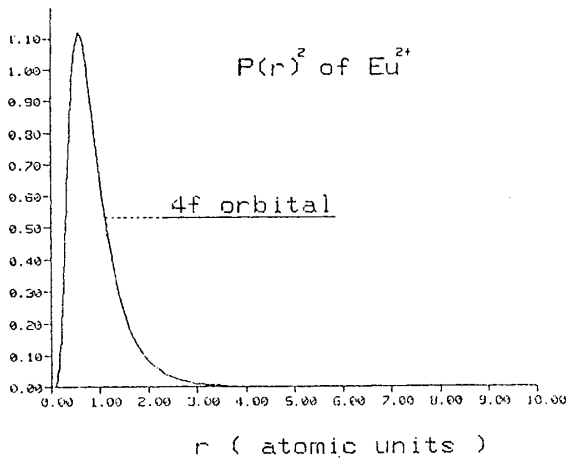


Fig.16-1  $\text{Eu}^{2+}$  の 4f 軌道の動径分布

$$P_{4f}(r)^2 = r^2 R_{4f}(r)^2$$

$$\langle r \rangle_{4f} = 0.903$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{4f} = 7.43$$

原子単位 ( $a_B = 1$ )

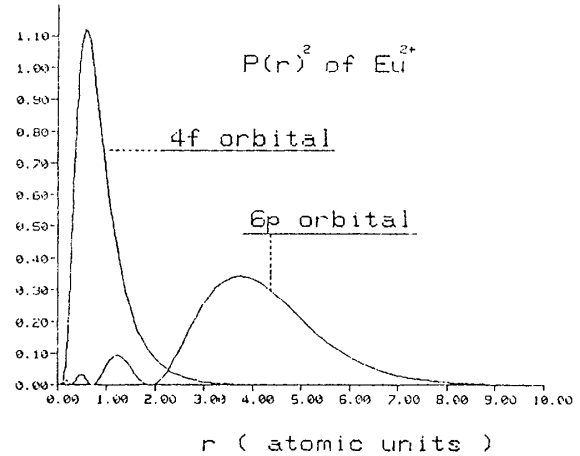


Fig.16-2  $\text{Eu}^{2+}$  の 6p 軌道の動径分布

$$P_{6p}(r)^2 = r^2 R_{6p}(r)^2$$

$$\langle r \rangle_{6p} = 4.06$$

$$4f \langle r \rangle_{6p} = 0.184$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{6p} = 8.18$$

$$4f \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{6p} = -0.0112$$

原子単位 ( $a_B = 1$ )

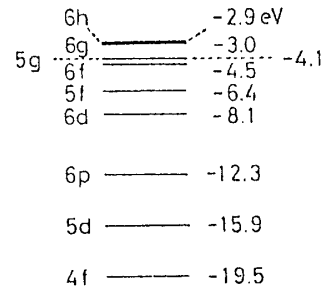
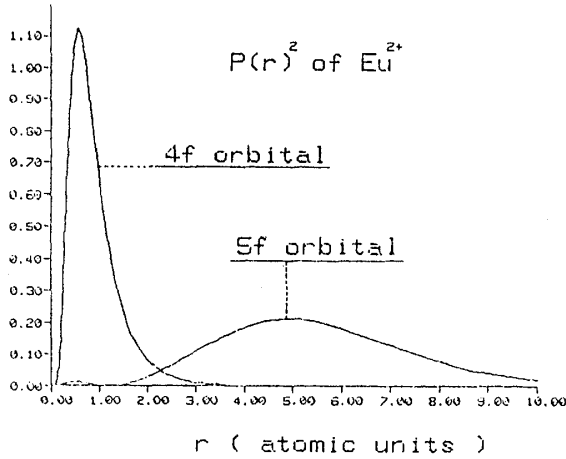


Fig.15  $\text{Eu}^{2+}$  の電子軌道のエネルギー準位


 Fig.16-3  $Eu^{2+}$  の 5f 軌道の動径分布

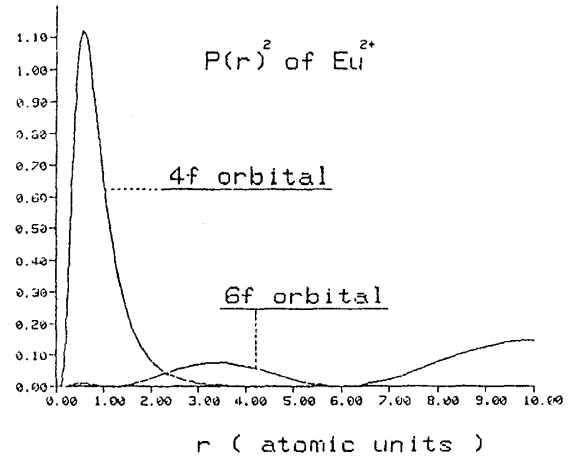
$$P_{5f}(r)^2 = r^2 R_{5f}(r)^2$$

$$\langle r \rangle_{5f} = 5.51$$

$$4f \langle r \rangle_{5f} = -0.271$$

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{5f} = 0.112$$

$$4f \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{5f} = 0.839$$

 原子単位 ( $a_B = 1$ )

 Fig.16-4  $Eu^{2+}$  の 6f 軌道の動径分布

$$P_{6f}(r)^2 = r^2 R_{6f}(r)^2$$

$$\langle r \rangle_{6f} = 9.60$$

$$4f \langle r \rangle_{6f} = -0.184$$

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{6f} = 0.0865$$

$$4f \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{6f} = 0.747$$

 原子単位 ( $a_B = 1$ )

次に、Fig. 16-1 より Fig. 16-4 に電子軌道の動径分布  $[P_{nl}(r)]^2 = [r R_{nl}(r)]^2$  ( $R_{nl}$  は  $nl$  軌道の動径波動関数) を示す。図の下に示した平均値は、次の式で定義される。単位は原子単位 ( $a_B = 1$ )。

$$(A1.1) \quad \langle r^n \rangle_{nl} \equiv \int_0^\infty r^2 dr r^n [R_{nl}(r)]^2$$

$$(A1.2) \quad n'l' \langle r^n \rangle_{nl} \equiv \int_0^\infty r^2 dr r^n R_{n'l'}(r) R_{nl}(r)$$

## Appendix 2 半閉殻における電子・正孔対称性

軌道量子数  $l$  の殻には、 $2(2l+1)$  の状態がある。その半数  $2l+1$  の状態が電子によって占有されている場合、半閉殻と呼ぶ。この半閉殻においては、同じ多重項の間の結晶場の行列要素が 0 になるという特徴がある。すなわち、

$$\langle l^{2l+1} LS | V_{\text{crystal}} | l^{2l+1} LS \rangle = 0。$$

このため、多重項の分裂は、他の多重項との間の非対角行列要素

$$\langle l^{2l+1} LS | V_{\text{crystal}} | l^{2l+1} L' S \rangle$$

によって生じることになる。これは結晶場の2次の効果である。このことは、Kynch<sup>9)</sup>によってすでに指摘されている事実である。Watanabe<sup>8)</sup>はこれを次のように解釈している。

合わせて完全閉殻になる、2つの電子配置を相補的だという。たとえば、 $3d(\text{Ti}^{3+})$ と $(3d)^9(\text{Cu}^{2+})$ は相補的である。このような2つの相補的な電子配置が同じ結晶場の下で全く反対の分裂をする(結晶場の1次の効果)ことはよく知られている。一方、半閉殻の電子配置では自分自身と相補的である。したがって、半閉殻からなる多重項は、結晶場の1次では分裂しない。異なる多重項の間の非対角行列要素を通して、結晶場の2次で分裂する。

ところで、行列要素が0になるのは、『ある種の対称性があり、波動関数および演算子に対してパリティが存在して、それらのパリティの積が odd になっている』ためである。半閉殻の場合には、電子と正孔が同数であるという対称性がある。この対称性を用いると、Kynchが指摘したものだけでなく、はるかに多くの場合に、行列要素が0になることがわかったので、それについて説明しよう。

まず、電子・正孔対称性を直観的に説明しよう。

半閉殻においては、電子が半分詰まっている。これを Fig.17 のように示す。横じまの部分に電子が詰まっているのである。ここで、Fig.17 に示した2つの状態は相補的であるとする。すなわち、左の状態が全軌道角運動量  $L$ 、全スピン角運動量  $S$  を持っているとする、右の状態は全軌道角運動量  $-L$ 、全スピン角運動量  $-S$  を持ち、合わせて全軌道角運動量も全スピン角運動量も0の完全閉殻となるとする。ここで、右の状態を時間反転すると全軌道角運動量  $L$ 、全スピン角運動量  $S$  となる。この状態は、電子配置も、全軌道角運動量、全スピン角運動量も左の状態に一致し、両者は、全く同じ状態である。以下電子・正孔対称性を数学的に定式化しよう。

完全閉殻  $l^{2(2l+1)} 1S$  の波動関数は、

$$(A2.1) \quad \Psi(l^{2(2l+1)} 1S) = |\phi_2(\frac{1}{2}l) \quad \phi_2(-\frac{1}{2}l) \quad \phi_3(\frac{1}{2}l-1) \cdots \cdots \phi_{4l+2}(-\frac{1}{2}-l)|$$

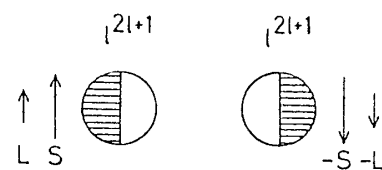


Fig.17 相補的な半閉殻の電子状態



$$\equiv \frac{1}{\sqrt{4\ell+2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\frac{1}{2}\ell) & \phi_1(-\frac{1}{2}\ell) & \phi_1(\frac{1}{2}\ell-1) & \cdots & \phi_1(-\frac{1}{2}-\ell) \\ \phi_2(\frac{1}{2}\ell) & \phi_2(-\frac{1}{2}\ell) & \phi_2(\frac{1}{2}\ell-1) & \cdots & \phi_2(-\frac{1}{2}-\ell) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{4\ell+2}(\frac{1}{2}\ell) & \phi_{4\ell+2}(-\frac{1}{2}\ell) & \phi_{4\ell+2}(\frac{1}{2}\ell-1) & \cdots & \phi_{4\ell+2}(-\frac{1}{2}-\ell) \end{vmatrix}$$

ここで、 $\phi_i(m_s m_l)$  はスピン量子数  $m_s$ 、磁気量子数  $m_l$  の波動関数で、 $i$  は電子の番号である。この行列式をラプラス展開すると、

$$(A2.2) \quad \Psi(\ell^{2(2\ell+1)} 1S) = \binom{4\ell+2}{n}^{-\frac{1}{2}} \sum_k D_k \bar{D}_k$$

ここで、

$$D_k = | \phi_1(k_1) \phi_2(k_2) \cdots \phi_n(k_n) |$$

$$\bar{D}_k = (-1)^{\frac{n(n+1)}{2} - \sum_{i=1}^n k_i} | \phi_{n+1}(k'_1) \cdots \phi_{4\ell+2}(k'_{4\ell+2-n}) |$$

ここで、 $\phi(k_i)$  は、 $\phi(m_s m_l)$  を (A2.1) の順序に並べたとき  $k_i$  番目に現われる状態を表わす。 $D_k$  は、(A2.1) の行列式から  $1, 2, \dots, n$  行と  $k_1, k_2, \dots, k_n$  列 (ただし  $k_1 < k_2 < \dots < k_n$ ) を取り出して作った小行列式を  $\sqrt{n!}$  で割ったものであり、 $| \phi_{n+1}(k'_1) \cdots \phi_{4\ell+2}(k'_{4\ell+2-n}) |$  は残りの  $n+1, \dots, 4\ell+2$  行と残りの列をそのままの順に並べた小行列式を  $\sqrt{(4\ell+2-n)!}$  で割ったものである。 $k$  は  $k_1, \dots, k_n$  の集合を意味しており、 $k$  についての和は  $n$  列の選び方について加えるものとする。ここで  $D_k$  は  $n$  電子系の波動関数を表わしており、 $k$  は  $n$  個の電子が占有している状態を示している。 $\bar{D}_k$  は  $D_k$  と相補的な関係にあり、 $D_k$  とあわせて完全閉殻となる。波動関数  $\bar{D}_k$  を時間反転した波動関数  $\bar{D}_k^\dagger$  は、 $L, S$  の行列要素に関して、 $D_k$  と全く同等である。したがって、 $D_k$  の 1 次結合によって波動関数

$$(A2.3) \quad \bar{\Psi}_L(\ell^n SL M_S M_L) \equiv \sum_k D_k u_{k, SL M_S M_L}$$

を作ると、同じ交換係数  $u$  を用いて、同じ対称性  $SL M_S M_L$  の波動関数

$$(A2.4) \quad \bar{\Psi}_R(\ell^{4\ell+2-n} SL M_S M_L) \equiv (-1)^n \sum_k \bar{D}_k^\dagger u_{k, SL M_S M_L}$$

を作ることができる。以下  $SLM_S M_L$  を  $r$  と略すことにする。

ここで、半閉殻の場合 ( $n = 2\ell + 1$ ) を考えてみる。半閉殻の場合、 $\Psi_L(\ell^{2\ell+1}r)$  と  $\Psi_R(\ell^{2\ell+1}r)$  は、全く同じ状態を表わすので、位相を別にして完全に一致するはずである。実際、次の関係がある。

$$(A.2.5) \quad \Psi_R(\ell^{2\ell+1}r) = P \Psi_L(\ell^{2\ell+1}r) \quad P = \pm 1$$

ここで、 $P$  は、半閉殻における電子・正孔対称性に対するパリティを表わすものである。このパリティは、同じ多重項の中では等しい値をもつ。このことは、(A.2.5) の両辺に角運動量の昇降演算子  $L_{\pm}$ ,  $S_{\pm}$  を作用させてみれば容易に理解できる。本研究で議論する状態の波動関数とパリティは、Appendix 3 に示してある。

一方、1 電子演算子  $F$  の行列要素を  $\Psi_L$  (A.2.3),  $\Psi_R$  (A.2.4) について考えると、次のような関係を示すことができる。

$$(A.2.6) \quad {}_R \langle \ell^{4\ell+2-n}r | F | \ell^{4\ell+2-n}r' \rangle_R \\ = \delta_{rr'} \langle \ell^{2(2\ell+1)} {}^1S | F | \ell^{2(2\ell+1)} {}^1S \rangle - {}_L \langle \ell^n r'^{\dagger} | F | \ell^n r^{\dagger} \rangle_L$$

ここで添字の  $R$  は、波動関数が  $\Psi_R$  であることを示している。 $F$  がスピン・軌道の両方に関してスカラーである場合を除くと、 $\langle \ell^{2(2\ell+1)} {}^1S | F | \ell^{2(2\ell+1)} {}^1S \rangle$  は零である。

ここで、半閉殻の場合を考えてみる。 $F$  はエルミートであるとし、 $F$  が時間反転によって符号を変えるか否かによって場合分けする。

[1]  $F$  が時間反転によって符号を変える場合、(A.2.6) より、

$$(A.2.7) \quad {}_R \langle \ell^{2\ell+1}r | F | \ell^{2\ell+1}r' \rangle_R = {}_L \langle \ell^{2\ell+1}r | F | \ell^{2\ell+1}r' \rangle_L$$

[2]  $F$  が時間反転によって符号を変えない場合、(A.2.6) より、

$$(A.2.8) \quad {}_R \langle \ell^{2\ell+1}r | F | \ell^{2\ell+1}r' \rangle_R = - {}_L \langle \ell^{2\ell+1}r | F | \ell^{2\ell+1}r' \rangle_L$$

そこで、 $F$  のパリティを次のように定義する。

$$(A.2.9) \quad P_F = +1 \quad (F \text{ が時間反転によって符号を変える場合})$$

$$P_F = -1 \quad (F \text{ が時間反転によって符号を変えない場合})$$

一方,  $r$  状態のパリティは次のように定義した ( (A 2.5) 式 )。

$$(A 2.10) \quad |\ell^{2\ell+1} r \rangle_R = P_r |\ell^{2\ell+1} r \rangle_L$$

これらの  $P_F, P_r$  を用いて, (A 2.7), (A 2.8) をまとめると,

$$(A 2.11) \quad {}_R \langle \ell^{2\ell+1} r | F | \ell^{2\ell+1} r' \rangle_R = P_r P_F P_{r'} {}_R \langle \ell^{2\ell+1} r | F | \ell^{2\ell+1} r' \rangle_R$$

したがって,

$$(A 2.12) \quad \langle \ell^{2\ell+1} r | F | \ell^{2\ell+1} r' \rangle = 0 \quad (P_r P_F P_{r'} = -1)$$

この Appendix の初めに, 「半閉殻においては, 同じ多重項の間の結晶場の行列要素は 0 になる」と書いた。このことは, (A 2.12) を見れば一目瞭然である。なぜなら, 同じ多重項なら

$P_r = P_{r'}$  であり, 結晶場は時間反転によって符号を変えないから (A 2.9) より  $P_F = -1$ 。

したがって,  $P_r P_F P_{r'} = -1$  であり, (A 2.12) より行列要素は 0 となる。

### Appendix 3 $Eu^{2+}$ の多重項の波動関数

(表式の説明)

$$A_{m_1} \uparrow^\dagger A_{m_2} \uparrow^\dagger A_{m_3} \uparrow^\dagger A_{m_4} \downarrow^\dagger A_{m_5} \downarrow^\dagger A_{m_6} \uparrow^\dagger A_{m_7} \downarrow^\dagger | 0 \rangle \text{ を}$$

$$| m_1 \ m_2 \ m_3 \ \overline{m_4} \ \overline{m_5} \ m_6 \ \overline{m_7} | \text{ と記す。}$$

#### (i) $(4f)^7$ 配置の波動関数

$$\psi(^8S \ M_S = \frac{7}{2}) = | 3 \ 2 \ 1 \ 0 - 1 - 2 - 3 |$$

$$\psi(^6L \ M_L = 1, \ M_S = \frac{5}{2})$$

$$\begin{aligned} &= \alpha_{-3}^1 | 3 \ 2 \ 1 \ 0 - 1 - 2 - \overline{2} | + \alpha_{-2}^1 | 3 \ 2 \ 1 \ 0 - 1 - \overline{1} - 3 | + \alpha_{-1}^1 | 3 \ 2 \ 1 \ 0 \ \overline{0} - 2 - 3 | \\ &+ \alpha_1^1 | 3 \ 2 \ 1 \ \overline{1} - 1 - 2 - 3 | + \alpha_2^1 | 3 \ 2 \ \overline{2} \ 0 - 1 - 2 - 3 | + \alpha_3^1 | 3 \ \overline{3} \ 1 \ 0 - 1 - 2 - 3 | \end{aligned}$$

$$\psi(^6L \ M_L = 0 \ M_S = \frac{5}{2})$$

$$\begin{aligned} &= \alpha_{-3}^0 | 3 \ 2 \ 1 \ 0 - 1 - 2 - \overline{3} | + \alpha_{-2}^0 | 3 \ 2 \ 1 \ 0 - 1 - \overline{2} - 3 | + \alpha_{-1}^0 | 3 \ 2 \ 1 \ 0 - \overline{1} - 2 - 3 | \\ &+ \alpha_0^0 | 3 \ 2 \ 1 \ \overline{0} - 1 - 2 - 3 | \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \alpha_1^0 |3\ 2\ \bar{1}\ 0 - 1 - 2 - 3| + \alpha_2^0 |3\ \bar{2}\ 1\ 0 - 1 - 2 - 3| + \alpha_3^0 |\bar{3}\ 2\ 1\ 0 - 1 - 2 - 3| \\
 \psi( {}^6L\ M_L = -1\ M_S = \frac{5}{2} ) \\
 & = \alpha_{-3}^{-1} |3\ 2\ 1\ 0 - 1 - 3 - \bar{3}| + \alpha_{-2}^{-1} |3\ 2\ 1\ 0 - 2 - \bar{2} - 3| + \alpha_{-1}^{-1} |3\ 2\ 1 - 1 - \bar{1} - 2 - 3| \\
 & + \alpha_1^{-1} |3\ 2\ 0\ \bar{0} - 1 - 2 - 3| + \alpha_2^{-1} |3\ 1\ \bar{1}\ 0 - 1 - 2 - 3| + \alpha_3^{-1} |2\ \bar{2}\ 1\ 0 - 1 - 2 - 3|
 \end{aligned}$$

ここで  $\alpha_i$  は,

|                  |                        | ( | $\alpha_{-3}$ | $\alpha_{-2}$ | $\alpha_{-1}$ | $\alpha_0$ | $\alpha_1$    | $\alpha_2$   | $\alpha_3$   | ) |
|------------------|------------------------|---|---------------|---------------|---------------|------------|---------------|--------------|--------------|---|
| ${}^6P\ M_L = 0$ | $\frac{1}{\sqrt{28}}$  | ( | 3             | 2             | 1             | 0          | -1            | -2           | -3           | ) |
| $M_L = \pm 1$    | $\frac{1}{\sqrt{28}}$  | ( | $\sqrt{3}$    | $\sqrt{5}$    | $\sqrt{6}$    | 0          | $\sqrt{6}$    | $\sqrt{5}$   | $\sqrt{3}$   | ) |
| ${}^6D\ M_L = 0$ | $\frac{1}{\sqrt{84}}$  | ( | 5             | 0             | -3            | -4         | -3            | 0            | 5            | ) |
| $M_L = \pm 1$    | $\frac{1}{\sqrt{84}}$  | ( | 5             | $\sqrt{15}$   | $\sqrt{2}$    | 0          | $-\sqrt{2}$   | $-\sqrt{15}$ | -5           | ) |
| ${}^6F\ M_L = 0$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}$   | ( | 1             | -1            | -1            | 0          | 1             | 1            | -1           | ) |
| $M_L = \pm 1$    | $\frac{1}{\sqrt{6}}$   | ( | $\sqrt{2}$    | 0             | -1            | 0          | -1            | 0            | $\sqrt{2}$   | ) |
| ${}^6G\ M_L = 0$ | $\frac{1}{\sqrt{154}}$ | ( | 3             | -7            | 1             | 6          | 1             | -7           | 3            | ) |
| $M_L = \pm 1$    | $\frac{1}{\sqrt{154}}$ | ( | $\sqrt{30}$   | $-\sqrt{32}$  | $-\sqrt{15}$  | 0          | $\sqrt{15}$   | $\sqrt{32}$  | $-\sqrt{30}$ | ) |
| ${}^6H\ M_L = 0$ | $\frac{1}{\sqrt{84}}$  | ( | 1             | -4            | 5             | 0          | -5            | 4            | -1           | ) |
| $M_L = \pm 1$    | $\frac{1}{\sqrt{84}}$  | ( | $\sqrt{5}$    | $-\sqrt{27}$  | $\sqrt{10}$   | 0          | $\sqrt{10}$   | $-\sqrt{27}$ | $\sqrt{5}$   | ) |
| ${}^6I\ M_L = 0$ | $\frac{1}{\sqrt{924}}$ | ( | 1             | -6            | 15            | -20        | 15            | -6           | 1            | ) |
| $M_L = \pm 1$    | $\frac{1}{\sqrt{924}}$ | ( | $\sqrt{7}$    | $-\sqrt{105}$ | $\sqrt{350}$  | 0          | $-\sqrt{350}$ | $\sqrt{105}$ | $-\sqrt{7}$  | ) |

Appendix 2 に定義したパリティ  $P$  は, ここに挙げた多重項  ${}^{2S+1}L$  に対しては,  $P = (-1)^L$  である。

(ii)  $(4f)^6 nP$  配置の波動関数

$$\begin{aligned} \psi(^8L M_L = 0 \quad M_S = \frac{7}{2}) \\ = \beta_{-1} | 3 2 1 0 - \overset{np}{1} - 2 - 3 | + \beta_0 | 3 2 1 0 - \overset{np}{1} - 2 - 3 | + \beta_1 | 3 2 1 0 - \overset{np}{1} - 2 - 3 | \end{aligned}$$

ここで  $\beta_i$  は,  $(\beta_{-1} \quad \beta_0 \quad \beta_1)$

$$^8D \quad \frac{1}{\sqrt{7}} \quad (\sqrt{2} \quad \sqrt{3} \quad \sqrt{2})$$

$$^8F \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1 \quad 0 \quad -1)$$

$$^8G \quad \frac{1}{\sqrt{14}} \quad (\sqrt{3} \quad -\sqrt{8} \quad \sqrt{3})$$

(iii)  $(4f)^6 nd$  配置の波動関数

$$\begin{aligned} \psi(^8P \quad M_S = \frac{7}{2} \quad M_L = 0) \\ = \frac{1}{\sqrt{35}} [ \sqrt{5} | 3 2 1 0 - \overset{nd}{1} - 2 - 3 | + 2 \sqrt{2} | 3 2 1 0 - \overset{nd}{1} - 2 - 3 | \\ + 3 | 3 2 1 0 - \overset{nd}{1} - 2 - 3 | \\ + 2 \sqrt{2} | 3 2 1 0 - \overset{nd}{1} - 2 - 3 | + \sqrt{5} | 3 2 1 0 - \overset{nd}{1} - 2 - 3 | ] \end{aligned}$$

(iv)  $(4f)^6 nf$  配置の波動関数 ( $n \neq 4$ )

$$\begin{aligned} \psi(^8L \quad M_S = \frac{7}{2} \quad M_L = 0) \\ = \alpha_{-3} | 3 2 1 0 - \overset{nf}{1} - 2 - 3 | + \alpha_{-2} | 3 2 1 0 - \overset{nf}{1} - 2 - 3 | + \alpha_{-1} | 3 2 1 0 - \overset{nf}{1} - 2 - 3 | \\ + \alpha_0 | 3 2 1 0 - \overset{nf}{1} - 2 - 3 | \\ + \alpha_1 | 3 2 1 0 - \overset{nf}{1} - 2 - 3 | + \alpha_2 | 3 2 1 0 - \overset{nf}{1} - 2 - 3 | + \alpha_3 | 3 2 1 0 - \overset{nf}{1} - 2 - 3 | \end{aligned}$$

$\alpha_i$  は(i)の  $^6L$  の場合と同じ。

$M_L = \pm 1$  の場合も同様。

#### Appendix 4. Lindhard 関数 $F(q)$ に対するモデル

波数  $q$  の Lindhard 関数は次の式で与えられる。

$$(A 4.1) \quad F(q) = -2 \sum_k \frac{n_k (1 - n_{k+q})}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}}$$

Eu層からグラファイト層へ、Eu原子1個あたり2個の電子が移り、このため、upper  $\pi$  band は  $\frac{1}{3}$  だけ満たされている。upper  $\pi$  band に存在する hole のエネルギー  $\varepsilon_k^h$  に対しては、次に示す「自由正孔モデル」を用いることができる。

$$(A 4.2) \quad \varepsilon_k^h = -\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

ここで  $m^*$  は有効質量である。Hole のフェルミエネルギー  $\varepsilon_F$  を次のように定義する。

$$(A 4.3) \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$$

このように、正孔に対しては、エネルギー分散 (A 4.2) が簡単なので、(A 4.1) の Lindhard 関数を電子から hole に書き直して、

$$(A 4.4) \quad F(q) = -2 \sum_k \frac{p_k (1 - p_{k+q})}{\varepsilon_k^h - \varepsilon_{k+q}^h}$$

ここで、 $p_k \equiv 1 - n_k$  は hole のフェルミ分布関数である。(A 4.4) を計算する際、hole のエネルギーバンドが有限の巾を持っていることを考慮しなければならない。そこで、hole の波数の最大値  $k_{\max}$  を導入して、Fig. 18 のように  $\pi$  band をシミュレートする。このように  $k_{\max}$  を導入した Lindhard 関数 (A 4.4) の解析的な表式を示そう。そのためには、次の式で定義される、無次元化した Lindhard 関数  $f(q)$  を用いるのが便利である。

$$(A 4.5) \quad f(q) = \frac{2\varepsilon_F}{N_h} F(q)$$

ここで、 $N_h$  はグラファイト層単位面積あたりの hole の数である。

(i)  $q < k_{\max} - k_F$  のとき、2次元自由

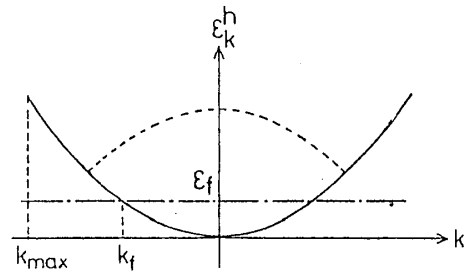


Fig.18 自由正孔モデルと最大波数  $k_{\max}$

Upper  $\pi$  band における正孔のエネルギー  $\varepsilon_k^h$  に対するモデルである。破線で示した、有限の巾の  $\pi$  band をシミュレートするために最大波数  $k_{\max}$  を導入した。

電子の Lindhard 関数となる。

$$(A4.6) \quad f(q) = 1 \quad (q < 2k_F)$$

$$= 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{2k_F}{q}\right)^2} \quad (q > 2k_F)$$

(ii)  $k_{\max} - k_F < q < 2k_F$  のとき,

$$(A4.7) \quad f(q) = \frac{1}{\pi} \left( \sin^{-1} \frac{s+1}{Z_m} + \sin^{-1} \frac{s-1}{Z_F} \right) \\ + \frac{1}{\pi} \sqrt{Z_m^2 - 1} \ln \left| \frac{-s + Z_m^2 - 1 + d \sqrt{Z_m^2 - 1}}{Z_m s} \right| \\ + \frac{1}{\pi} \sqrt{Z_F^2 - 1} \ln \left| \frac{Z_F s}{s + Z_F^2 - 1 + d \sqrt{Z_F^2 - 1}} \right| \\ \left( \begin{array}{l} Z_F \equiv \frac{2k_F}{q}, \quad Z_m \equiv \frac{2k_{\max}}{q} \\ s \equiv \frac{Z_m^2 - Z_F^2}{4}, \quad d \equiv \sqrt{\frac{Z_m^2 + Z_F^2}{2} - s^2 - 1} \end{array} \right)$$

(iii)  $2k_F < q < k_{\max} + k_F$  のとき,

$$(A4.8) \quad f(q) = \frac{1}{\pi} \left( \sin^{-1} \frac{s+1}{Z_m} + \sin^{-1} \frac{s-1}{Z_F} \right) \\ + \frac{1}{\pi} \sqrt{Z_m^2 - 1} \ln \left| \frac{-s + Z_m^2 - 1 + d \sqrt{Z_m^2 - 1}}{Z_m s} \right| \\ - \sqrt{1 - Z_F^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \sin^{-1} \frac{s-1 + Z_F^2}{Z_F s} \right]$$

(iv)  $q > k_{\max} + k_F$  のとき,

$$(A4.9) \quad f(q) = 0$$

Fig. 19 に  $\frac{k_{\max}}{2k_F} = 1, 2, 3.5$  の場合の Lindhard 関数を示す。Fig. 11 および (3.8) においては,  $k_F$ ,  $k_{\max}$  を次の値に設定してある。

$$(A4.10) \quad k_F = 0.75 K_0; \quad k_{\max} = 3.0 K_0$$

ここで,  $K_0$  は Eu の逆格子定数 ( Fig. 9 参照 )。

$k_{\max}$  の値のとり方にあいまいさが残るが,  $k_{\max}$  をかえても  $J(q)$  はほとんど変化しないのでさしつかえない。

#### Appendix 5. 1次元および2次元電子系の

##### Kohn anomaly とスピン配列

電子系が1次元のとき, Lindhard 関数  $F(q)$  (A4.1) は,  $q = 2k_F$  で対数発散の Kohn anomaly をもつ ( Fig. 20 )。 (3.6) 式より, スピン配列のエネルギー  $J(q)$  は Lindhard 関数  $F(q)$  の和であるから, Kohn anomaly に相当する周期スピン配列で  $J(q)$  が最大となり, その配列が基底状態である。

電子系が2次元のとき, Lindhard 関数は  $q = 2k_F$  にカスプの Kohn anomaly をもつ ( Fig. 19 )。ここで注意すべきことは,  $q > 2k_F$  では, Lindhard 関数のグラフが下に凸になっている点である。 (3.6) にあるように,  $J(q)$  は Lindhard 関数の和であるから, Kohn anomaly の起こるカスプの所を除いて, 至るところ下に凸である。したがって,  $J(q)$  が最大となる基底状態は, Kohn anomaly の起こる周期スピン配列である。

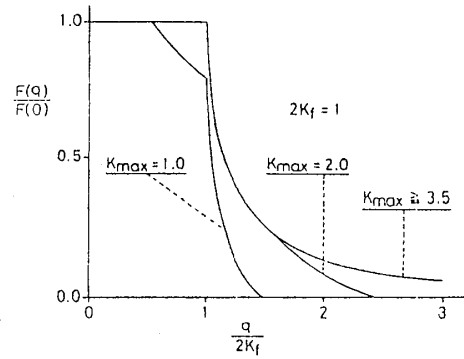
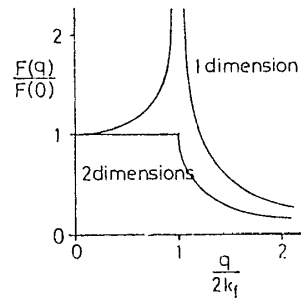


Fig.19 Lindhard 関数 ( 2次元 )

$q$  は外場の波数  $F(q)$  は Lindhard 関数。ここでは最大波数  $k_{\max}$  を導入した ( Appendix 4 )。  
 $k_{\max} \rightarrow \infty$  で通常の Lindhard 関数に帰着する。波数の単位は  $2k_f$ 。



20 1次元および2次元の Lindhard 関数。



## References

- 1) M. E. Makrini, D. Guerard, P. Lagrange and A. Herold: *Physica* **99B** (1980) 481
- 2) H. Suematsu, K. Ohmatsu and R. Yoshizaki: *Solid State Commun.* **38** (1981) 1103
- 3) H. Suematsu, K. Ohmatsu, K. Sugiyama, T. Sakakibara, M. Motokawa and M. Date: *Solid State Commun.* **40** (1981) 241
- 4) M. Date, T. Sakakibara, K. Sugiyama and H. Suematsu: *Proceedings of the International Symposium on High Field Magnetism*, Osaka, Japan, 1982
- 5) G. H. Dieke: *"Advances in Quantum Electronics"*, ed. J. R. Singer, Columbia Univ. Press (1961) 170
- 6) F. Herman and S. Skillman: *"Atomic Structure Calculations"*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1963
- 7) G. S. Painter and D. E. Ellis: *Phys. Rev.* **B1** (1970) 4747
- 8) H. Watanabe: *Prog. Theor. Phys.* **18** (1957) 405
- 9) G. J. Kynch: *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) 1402